UEBER DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES ARSENS ALS TRISULFID UND PENTASULFID

MAX FREITAG

Ueber die
quantitative Bestimmung des Arsens
als Trisulfid und Pentasulfid.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Max Freitag**
aus **München.**

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Febr. 1910.

München 1910.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey, Finkenstr. 2.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Die nachstehenden Untersuchungen sind im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt worden.

Ich begrüsse die Gelegenheit, an dieser Stelle dem Vorstand desselben, meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann, für das mir stets in reichstem Masse entgegengebrachte Wohlwollen und Interesse aufrichtig danken zu können.

Zu ganz besonderem Danke bin ich ferner dem Assistenten am genannten Laboratorium, Herrn Dr. Karl Daniel, verpflichtet, der die Arbeit anregte, und mit immer bereiter Liebenswürdigkeit leitete.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0029

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

I. Teil.

Die quantitative Bestimmung des Arsens als Trisulfid.

A) Literaturübersicht 5
B) Ausgangsmaterial und vorbereitende Arbeiten 15
C) Experimenteller Teil 22
Fällungen aus salzsaurer Lösung 22
Fällungen aus schwefelsaurer Lösung 43
Das Sulfhydrat 50

II. Teil.

Die quantitative Bestimmung des Arsens als Pentasulfid.

A) Literaturübersicht 55
B) Experimenteller Teil 68
„Fällungen nach Bunsen“ 72
„Fällungen nach Neher“ 94
Fällungen nach der kombinierten Methode 100

Zusammenfassung der Ergebnisse 121

Einleitung.

Das Gebiet, das den Gegenstand dieser Arbeit bildet, die quantitative Bestimmung des Arsens als Tri- und Pentasulfid, ist bereits seit Bunsens Zeiten von zahlreichen Autoren aufgegriffen worden. Und gerade im hiesigen Laboratorium wurden in den letzten Jahren (von Leher, Matzak, Baumann) eingehende Bearbeitungen vorgenommen.

Es könnte also zunächst der Zweifel an dem Bedürfnis auftreten, aufs neue sich mit diesen Bestimmungen zu beschäftigen. Dieser Eindruck würde auch bestehen bleiben, wenn man etwa eines oder das andere unserer gegenwärtig meistbenützten Lehrbücher der analytischen Chemie aufschlüge, denn die darin angeführten diesbezüglichen Methoden sind kurz und prägnant, und gewöhnlich fehlt auch am Schlusse die Betonung nicht, dass man bei genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen tadellose Resultate erhalte; er ändert sich aber sehr wesentlich, wenn man nicht ein, sondern mehrere Lehrbücher zu Rate zieht, oder gar einen Blick in die Spezialliteratur wirft.

Man bekommt sofort das Bild eines heftigen Widerstreits der Meinungen, und zwar derart, dass man lebhaft den Wunsch empfinden muss, es möge eine so alltägliche analytische Frage wenn möglich endgültig zur Entscheidung gebracht werden.

Es sei mir hier erlaubt, diese Behauptung durch eine kleine Gegenüberstellung (die um der späteren Literaturübersicht nicht zu viel vorzugreifen, in aller Kürze geschehen soll) zu belegen.

So bemerkt z. B. in bezug auf die Bestimmung als Trisulfid:

Bunsen, sie sei sehr genau, während

Rose die direkte Trisulfidbestimmung nicht empfehlen kann. Nach

Puller „lässt die Bestimmung des Arsens als Trisulfid an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig", während wieder

Mohr, Fischer, Classen und Ludwig, Bäckström und de Koningh eine Auflösung des Arsentrisulfid-Niederschlages für nötig halten, und Bestimmung als Arsensäure und Schwefelsäure, bezw. Destillation und Titration befürworten. Nach

Friedheim und Michaelis dagegen sind alle vorerwähnten Methoden falsch, im besonderen die, die das Arsen über den Schwefelgehalt des Trisulfids bestimmen, da dieses stets Sulfhydrat enthalte, was dagegen für die Wägung als Trisulfid „kaum schwer ins Gewicht fallen wird".

Jannasch wieder, verwirft für „vollständige Genauigkeit" die Wägungen in Sulfidform überhaupt, während nach

Baumann bei seiner Arbeitsweise die Bestimmung „in Zukunft den genauesten Methoden, über die die analytische Chemie verfügt, beigezählt werden kann".

Noch widersprechender sind die Angaben über die Bestimmung als Pentasulfid.

Zunächst aus Lehrbüchern:

Nach Rose „ist es schwierig die Arseniksäure ganz vollständig durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsenik zu fällen". Er befürwortet vorhergehende Reduktion.

Fresenius fällt nach Bunsens Angaben und bringt den Niederschlag als Fünffach-Schwefelarsen in Rechnung, während nach

Jannasch ein mit Schwefelwasserstoff erhaltener Niederschlag niemals sicher Tri- oder Pentasulfid ist, sondern stets ein beliebiges Gemisch beider.

Treadwell und Miller-Kiliani wägen als Pentasulfid nach Neher,

Medicus wieder als Pentasulfid nach Bunsen, wohingegen

De Koninck-Meineke die Bestimmung als Pentasulfid nur in einer Fussnote aufführen, weil sie nur die Trisulfid- oder Pyroarseniatmethode empfehlen können.

Aehnlich äussern sich Friedheim sowie Menschutkin, wobei letzterer bemerkt, dass man Arsenpentasulfid überhaupt nur aus dem Sulfosalz gewinnen könne.

Auch noch aus der Spezialliteratur hier zu zitieren würde zuweit führen, zumal ich sie im II. Abschnitt meiner Arbeit übersichtlich bringe. Ich führe nur als Charakteristikum hier aus ihr noch wörtlich auf, wie Friedheim und Michaelis[1]) in ihren „Beiträgen zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Arsens" begründen, warum sie die Bestimmung als Pentasulfid überhaupt nicht bearbeitet haben:

„Zwar ist die von Bunsen vorgeschlagene Bestimmung des Arsens als Pentasulfid von Le Roy William Mc Cay, Brauner und Tomicek, Thiele, Neher und anderen geprüft und modifiziert worden, aber die von diesen Autoren vorgeschriebenen Bedingungen, welche einzuhalten sind, um eine Reduktion der Arsensäure und die dadurch bedingte Fällung von Trisulfid zu vermeiden, sind so subtil und teilweise einander widersprechend, dass sie nicht sehr einladend erscheinen.

Neher schreibt z. B. vor, die Fällung in stark salzsaurer Lösung in der Kälte zu bewerkstelligen, während Thiele feststellt, dass dabei ein Gemenge von Tri- und Pentasulfid ausfalle.

Will man dagegen, wie Thiele wünscht, in der Wärme fällen, so soll sich nach Neher Arsenchlorür verflüchtigen."

Diese Aeusserung ist in doppelter Hinsicht interes-

[1]) Zt. analyt. Ch. **34.** 352, (1895).

sant. Einmal, weil sie in ihrer Kürze ein treffendes Schlaglicht auf die Widersprüche auf diesem Gebiet wirft, andererseits wegen des Standpunktes, den die Verfasser einnehmen.

Ich meine nun aber, dass es noch kein zwingender Grund ist, ein Gebiet nicht weiter zu bearbeiten, wenn verschiedene Autoren vorher zu verschiedenen Schlussfolgerungen gekommen sind. Denn es ist nicht einzusehen, wie anders, als durch stetes Wiederaufgreifen solche Fragen der endgültigen, richtigen Lösung entgegenzuführen sind und wie man sonst falsche und irreführende Angaben schliesslich aus Spezialliteratur und Lehrbüchern sollte ausmerzen können.

Selbstverständlich habe ich mich von Anfang an nicht mit der Erwartung getragen, bereits eine solche endgültige Entscheidung auf diesem teilweise schwierigen Gebiete herbeiführen zu können; wohl aber glaubte ich hoffen zu dürfen, dass auch eine Beschäftigung mit nicht gerade „sehr einladenden" Arbeiten (um mit Friedheim und Michaelis zu sprechen), vom Standpunkt des Analytikers aus nur erwünscht ist.

I. Teil.

Die quantitative Bestimmung des Arsens als Trisulfid.

A. Literaturübersicht.

Rose, der schon in der ersten Auflage seines Handbuches der analytischen Chemie (1829) die Trisulfidfällung erwähnt (und da schon angibt, dass man den Niederschlag bei sehr gelinder Temperatur zu trocknen habe), betont erst in späteren Auflagen (4. bzw. 6.), dass man eine wässrige Lösung vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff ansäuren müsse, und der nach der Fällung gelöst gebliebene Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure in der Wärme zu verdrängen sei, „um die letzten Spuren von Schwefelarsenik", die sonst gelöst bleiben, vollständig niederzuschlagen. Auch sei selbst bei Abwesenheit reduzierender Substanzen der Arsentrisulfidniederschlag mit Schwefel verunreinigt. Deshalb empfiehlt er nicht die direkte Bestimmung als Trisulfid, die dagegen

Bunsen[2]) verficht und für sehr genau hält, wenn man nur nach dem Auswaschen mit Wasser auch noch mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol wäscht, und dann erst bei 110 Grad trocknet.

Von R. E. O. Puller[3]) stammt der schöne Satz: „Daraus geht hervor, dass das Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine arsenige Säure enthaltende Lösung zum Behufe der Abscheidung des Arsentrisulfids stark

[2]) Ann. **192.** 320. (1876.)

[3]) Zt. annal. Ch. **10.** 41. 1871.)

sauer sein muss, dass aber ein grösserer Zusatz ohne fördernden Nutzen ist."

Er erklärt weiter: „Das Einleiten von Kohlensäure" (zur Verdrängung des gelöst gebliebenen Schwefelwasserstoffes!) „ist von nicht unbedeutendem Nutzen, da in diesem Falle die Behandlung mit Schwefelkohlenstoff beinahe vernachlässigt werden konnte."

Wolle man aber mit Schwefelkohlenstoff extrahieren, so solle man den scharf getrockneten Niederschlag behandeln, da der Schwefelkohlenstoff sich schlecht mit den zur Verdrängung des Wassers angewandten Flüssigkeiten mische, und so unwirksam bleibe.

Auch er findet im übrigen, „dass die Bestimmung des Arsentrisulfids an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt."

In den Jahren 1875 und 76 erschien dann eine Arbeit von

L. F. Nilson[4]) „über die Sulfüre des Arsens und deren Verbindungen", aus der ich einzelne Punkte hervorheben möchte, die sich zwar hauptsächlich auf Pentasulfid beziehen, die aber hier aufgeführt werden müssen, weil sich Friedheim und Michaelis bei ihrer Trisulfidarbeit darauf berufen. Auch einiges aus meinen eigenen Erfahrungen finde ich bereits vor:

Seite 148: „Der Gehalt von freiem Schwefel des Pentasulfides konnte aus keiner anderen Ursache hergeleitet werden, als dass dasselbe ursprünglich in Verbindung mit Schwefelwasserstoff als Sulfhydrat gefällt war . . . . . , welches nachher in Berührung mit der Luft beim Trocknen eine vollständige oder beinahe vollständige Zerlegung erlitten hat."

Und Seite 150: „Das Sulfid behält nämlich hartnäckig etwas Schwefelwasserstoff." (Dazu ist zu bemerken, dass es sich hier um Arsenpentasulfid handelt, das aus der Lösung des Natriumsulfarsenniates beim Kochen mit Salzsäure gefällt wurde!) Seite 152 schreibt er von einem bei 100 Grad im Luftbade getrockneten Arsenpentasul-

[4]) Journ. prakt. Ch. **12** & **14.**

fidniederschlag: „Sein Gewicht wurde jedoch hiebei nicht konstant, sondern nahm unaufhörlich ab, und es zeigte sich, dass das Sulfid bei dieser Temperatur einer Oxydation unterlag und sich mit arseniger Säure bedeckt hatte. . . . . Ausserdem zeigte Arsen-Trisulfid leicht konstantes Gewicht. . . . . Mehrmals ist jedoch eingetroffen, dass auch dieses bei andauerndem Trocknen bei genannter Temperatur der Oxydation unterlag, weshalb mehrere Bestimmungen etwas zu niedrige Werte gegeben haben."

Teilweise sehr abweichende Methoden, die mit der Trisulfidbestimmung nur mittelbar zu tun haben, hielten spätere Autoren ein.

Mohr, der in seinem Lehrbuch der Titriermethoden (6. Aufl.) vorschlägt, um das Filter zu eliminieren, den Arsentrisulfidniederschlag in Ammoniak zu lösen, die Lösung auf dem Wasserbad einzudampfen und den Trockenrückstand zu bestimmen, bleibt zwar noch bei der Wägungsform Arsentrisulfid, aber

E. Fischer[5]) z. B. destilliert das Arsen mit Ferrochlorid und Salzsäure, und

Classen und Ludwig[6]) mit Salzsäure und Ferrosulfat, fällen im Destillat mit Schwefelwasserstoff (dessen Ueberschuss sie auch mit Kohlensäure austreiben) und lösen dann den Arsentrisulfidniederschlag ohne abzufiltrieren in Ammoniak, worauf sie mit Wasserstoffsuperoxyd kochen und über die Schwefelsäure Schwefel und Arsen bestimmen. Noch anders verfährt

Bäckström,[7]) der das Arsentrisulfid mit Salpetersäure oxydiert und nach dem Abrauchen der entstandenen Schwefelsäure als Arsenpentasulfid in der Platinschale wägt, während

De Koninck[8]) die Trisulfidmethode dann für genau hält, wenn man den Niederschlag, „wenn er mit

---

[5]) Ann. **208.** 208. (1881).

[6]) B. B. **18.** 1112. (1885) und Zt. annal. Ch. **25.** 105. (1886).

[7]) Zt. annal. Ch. **31.** 652. (1892)

[8]) Chem. Centralbl. 1895/I 300.

Pentasulfid und Schwefel verunreinigt ist", derart bestimmt, dass man mit konzentrierter Kalilauge löst, mit Wasser und Kaliumpermanganat versetzt, „bis die Flüssigkeit grünlichrot gefärbt ist, und sodann Salzsäure zugibt, bis zur vollständigen Aufhellung und mit Chlorbaryum die entstandene Schwefelsäure fällt".

Im Jahre 1895 erschien eine umfassende Arbeit von Friedheim und Michaelis[9]) „Beiträge zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Arsens", die sich im Abschnitt II (Seite 521) mit der „Bestimmung des Arsens als Arsentrisulfid" beschäftigt, und die meisten früheren Methoden nachprüft und kritisiert.

Die Angaben dieser beiden Autoren sind für mich deshalb von besonderem Wert, weil sich meine beiden Vorgänger Leher und Baumann wesentlich auf ihre Abhandlung stützen, und ich selbst ihren Versuchen teils zustimmen, teils widersprechen muss.

Sie lösten die reine arsenige Säure in Kaliumbikarbonat oder Natronlauge, gaben dann soviel Salzsäure zu, dass die Lösung dafür ca. einfach normal wurde, und leiteten in der Kälte 1 bis $1^1/_2$ Stunden (doch genügte auch schon $^1/_2$ Stunde) Schwefelwasserstoff ein, worauf sie 10 Minuten stehen liessen, dann filtrierten (und zwar als Erste durch den Goochtiegel!) und mit Wasser auswuschen. Getrocknet wurde ca. $1^1/_2$ Stunden, wobei gewöhnlich Konstanz eintrat (105 bis 110 Grad im Luftbad!).

Nachdem sie auf diese Weise mehrmals zu hohe Werte (0,5 bis 1 %!) erhalten hatten, bestimmten sie den Schwefel nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure als Baryumsulfat und fanden in dem Niederschlag einen Schwefelüberschuss von 2 bis 2,5 Milligramm. (Gegenüber 1,5 bis 2,5 Milligramm Niederschlagsüberschuss!)

Da sich nun dieser Ueberschuss auch durch anhaltendes Extrahieren mit den Dämpfen von Schwefelkohlenstoff nur teilweise aus dem Niederschlag beseitigen liess, nahmen sie an, dass er zum Teil nicht in Form von elementarem Schwefel auftrete, sondern von Sulf-

[9]) Zt. annal. Ch. **34.** 505.

hydrat vorliege (wobei sie sich auch auf Nilson [1. c.] berufen), das sich beim Trocknen nur teilweise zersetze.

Um nun nachzuweisen, dass tatsächlich beim Trocknen Schwefelwasserstoff entweicht, leiteten sie bei 100 bis 103 Grad in einer Röhre über das im Porzellanschiffchen befindliche Arsentrisulfid einen trocknen Luftstrom, den sie dann in Brom in Bromkalium gelöst, auffingen, und die gebildete Schwefelsäure bestimmten. So fanden sie aus einem feuchten Niederschlag 2 Milligramm Schwefel, aus einem „erst einige Zeit auf dem Wasserbad vorgetrockneten" Niederschlag gleicher Menge 0,5 Milligramm Schwefel, wobei sie je $1^1/_2$ Stunden Luft durchgeleitet hatten. „Nach weiteren 3 Stunden" fanden sie nochmals 0,5 Milligramm, „ein Beweis, wie fest der Schwefelwasserstoff gebunden ist".

„Aus den mitgeteilten Ergebnissen geht demnach hervor, dass das Arsentrisulfid Sulfhydrat enthält, welches zum Teil beim Trocknen beständig ist, zum Teil aber zersetzt wird;

$$2\,As(SH)_3 = As_2S_3 + 3\,H_2S$$

Von diesem Schwefelwasserstoff entweicht ein Teil, ein anderer wird durch den Sauerstoff der Luft oxydiert:

$$H_2S + O = H_2O + S$$

Und der dabei entstehende freie Schwefel ist durch Schwefelkohlenstoff extrahierbar."

Aus diesem Grunde wird auch von ihnen (Seite 531) die Classen-Ludwigsche Methode verworfen, weil sie zu hohe Werte gebe, die bei den genannten Forschern offenbar durch „Arsenverluste" kompensiert worden seien.

Die Mohrsche Methode (Seite 532) wird dagegen verworfen, weil beim Trocknen das in Ammoniak gelöste Arsentrisulfid durch die „feinste Verteilung an den Wänden des Tiegels" und „die grosse Oberfläche" einer Oxydation zugänglich gemacht wird, und „das Gewicht fortwährend abnimmt". (Hier berufen sie sich wieder auf Nilson.) Wogegen im Goochtiegel „die Verhältnisse für eine Oxydation nicht günstig" seien, und das Arsen-

trisulfid „in demselben meistens schon nach dem ersten Trocknen gewichtskonstant ist".

Das Bunsensche Extraktionsverfahren (Seite 526) wurde bald aufgegeben, weil wenig wirksam und weil der den Schwefelkohlenstoff verdrängende Alkohol leicht trüb durchgeht.

Auch die Bäckströmsche Methode wird verworfen (Seite 538 und 41) — die übrigens schon früher von V. C. Vaughan und S. F. Douglas empfohlen worden sei —, weil es „ungemein schwierig ist, die richtige Temperatur zu treffen, bei welcher die letzte Spur Schwefelsäure weggeht, das Arsenpentasulfid aber noch unzersetzt bleibt". Endlich wird noch der Pullerschen Angabe der Hygroskopizität des Arsentrisulfids widersprochen (545), und sein Verfahren der Verdrängung des Schwefelwasserstoffs durch Kohlensäure als unnötig, ja schädlich erwiesen (544 bis 545), weil „die Kohlensäure durch das heftige Aufrühren eine feine Verteilung des Niederschlags und gleizeitig eine Zersetzung mit Wasser bewirkt".

Auch „eine Lösung des Arsentrisulfids in schwefelwasserstoffhaltigem Wasser" — wie Rose meinte — „findet nicht statt". (Seite 544.)

Nun folgen die beiden Arbeiten aus dem hiesigen Laboratorium, die Dissertationen von Leher und Baumann. Ersterer arbeitete „Ueber die quantitative Bestimmung des Arsens und Antimons als Schwefelverbindungen", letzterer über „Die quantitative Bestimmung des Arsens als Arsentrisulfid".

Ernst Leher (1904) macht im wesentlichen folgende Angaben für die Trisulfidfällung:

1. Arbeitsweise:

Die Lösung, die alles Arsen in dreiwertiger Form enthalten muss und keine oxydierende Substanz enthalten darf, wird mit Salzsäure (am besten 25 ccm konzentrierte Salzsäure auf 1000 ccm Flüssigkeit) versetzt, oder entsprechend verdünnt, wenn schon mehr Säure vorhanden, und dann bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde ein mässiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Man lässt

den Niederschlag absitzen, filtriert in ein Siebröhrchen, wäscht mit ca. einfach normaler Salzsäure Schwefelwasserstoff gesättigt aus, verdrängt diese mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure- und Schwefelwasserstoffreaktion, und saugt schliesslich zweimal mit kaltem und zehnmal mit heissem Alkohol ab; dann trocknet man bei 105 bis 110 Grad 1 bis $1^1/_2$ Stunden im Luftbad und wägt. Eine Kontrolltrocknung und -Wägung ist dann überflüssig.

2. Der Niederschlag enthielte mit Wasser allein gewaschen noch geringe Mengen Schwefel, die sich mit heissem Alkohol ebenso gut wie mit Schwefelkohlenstoff auswaschen lassen. Heisses Wasser (wie Treadwell angibt!) hydrolisiert das Arsentrisulfid und ist zu verwerfen.

3. Ist viel konzentrierte Salzsäure in der Lösung enthalten, so bildet sich Sulfhydrat, dessen Mengen mit der Salzsäurekonzentration steigen (bei 4fach normal ca. 1 Milligramm!), und die mit Schwefelkohlenstoff gar nicht, mit heissem Alkohol nur bei geringen Mengen vollständig beseitigt werden können.

Immer aber wird Arsen in einer Stunde vollständig gefällt.

4. Die Temperatur spricht bei der Fällung nur insoferne mit, als Lösungen mit grösseren Salzsäuremengen nicht erhitzt werden dürfen, ohne dass (bei vierfach normaler Salzsäure und 70 Grad z. B.!) Verflüchtigungen als Trichlorid eintreten.

5. Es ist falsch, den Schwefelwasserstoffüberschuss nach der Fällung durch Einleiten von Kohlensäure zu verdrängen, da hiebei Trisulfid allmählich wieder in Lösung geht. Hygroskopisch ist Arsentrisulfid nicht.

Schliesslich wird noch betont, dass man das Trisulfid stets aus ganz schwach saurer Lösung fällen müsse, um eben die Bildung des zu hohe Resultate bedingenden Sulfhydrates hintanzuhalten.

Ist man jedoch genötigt, trotzdem in stark saurer Lösung zu fällen, so muss man den Niederschlag wieder in

Kalilauge auflösen, mit Chlor oder Brom oxydieren und das Arsen als Arsenpentasulfid zur Wägung bringen.

Fritz Baumanns Arbeit endlich (1907), die nach seiner Einleitung den Zweck hatte, Lehers Angaben über die Trisulfidfällung — da dessen Versuche mehr orientierender Art waren, weil ja die Arbeit sich über ein relativ grosses Gebiet erstreckte — zu prüfen, gründlich systematisch durchzuarbeiten, auszubauen und Fehlerkompensationen auf das geringste Mass zu beschränken, führte zu folgenden in Kürze zusammengefassten Ergebnissen:

1. Die Fällung des Arsens als Trisulfid ist bei Salzsäurekonzentrationen von $n/_{1000}$ bis 8 fach normal vollständig.

2. Höhere Temperatur bei der Fällung verschiebt nur die durch die Salzsäurekonzentration mitbestimmte Grenze der Verflüchtigung. Die Vollständigkeit der Fällung erleidet keine Einbusse.

3. Es genügt stets, 15 Minuten Schwefelwasserstoff einzuleiten.

4. Mit heissem Wasser auszuwaschen ist verwerflich.

5. Die Arsenkonzentration kann bis $n/_{10000}$ heruntergehen.

6. Die Mengen des gebildeten und zu hohe Resultate bedingenden Sulfhydrates sind nur abhängig von der bei der Fällung angewandten Salzsäurekonzentration.

Bei Normalkonzentration und darunter erhält man gleichbleibend ein Pluss von 0,2 — 0,4%, mit ansteigender Konzentration von 1- bis 12 fach normal steigt auch das Pluss, dabei zunehmend bis 4%, wobei wieder die Temperatur keine Rolle spielt.

7. Die Reinigung des mit Sulfhydrat beladenen Arsentrisulfides erfolgt durch fortgesetztes Waschen, mit kochendem Alkohol und führt in allen Fällen zu vollkommen befriedigenden Resultaten.

„Diese nähern sich den berechneten Werten so sehr, dass die quantitative Bestimmung des Arsens als Trisulfid in Zukunft den genauesten Methoden über die die analytische Chemie verfügt, beigezählt werden kann."

Schliesslich empfiehlt er für eine Trisulfidbestimmung des Arsens folgende Vorschriften:

In die das Arsen in dreiwertiger Form, und keine oxydierende Substanz enthaltende Lösung, die für Arsen von beliebiger Konzentration, für Salzsäure $n/_{1000}$ bis 8 fach normal sein darf, leitet man $^1/_4$ Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur mässig flott Schwefelwasserstoff ein, lässt kurze Zeit den Niederschlag absitzen und filtriert dann durch ein Siebröhrchen mit Asbestfilter. Man wäscht das Arsentrisulfid mit $n/_{10}$ Salzsäure Schwefelwasserstoff gesättigt, dann mit reinem kalten Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, hierauf zur Entfernung des etwa dem Trisulfid beigemengten Schwefels mit heissem Alkohol, kaltem Schwefelkohlenstoff und dann wieder mit heissem Alkohol, bis zum Verschwinden der Schwefelprobe, wobei man für je 0,1 Gramm Arsentrisulfid ungefähr 25 ccm Alkohol in zwei Raten, und 12 bis 13 ccm Schwefelkohlenstoff verbraucht.

„Hat man bei Verarbeitung grösserer Arsenmengen oder infolge der vorhergegangenen Fällung bei höheren Salzsäurekonzentrationen Veranlassung, die gebildeten Sulfhydratmengen zu zersetzen, so muss nun das Auswaschen mit heissem Alkohol solange fortgesetzt werden, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt."

Man verwendet dabei am besten den bei 110 bis 115 Grad vorgetrockneten Niederschlag, und „war die Lösung nicht sehr stark sauer, so genügt bei Mengen von 0,4 bis 0,5 Gramm Arsentrisulfid 20 maliges (!) Waschen immer um sämtliches Sulfhydrat zu zerstören, und es kann nun bei 110 bis 115 Grad getrocknet und gewogen werden."

Erneutes Waschen und Trocknen zur Gewichtskonstanz ist nur nötig, wenn man aus stärkeren als 5 fach normal salzsauren Lösungen gefällt hat. Als geeignetste Salzsäurekonzentration dürfte sich wohl die einfach normale empfehlen lassen, weil sich hier nur geringe Mengen Sulfhydrat bilden.

Am Schlusse von Baumanns Arbeit ist nun aber noch eine aus zwei Seiten bestehende Nachschrift angefügt, die über Versuche, die „nach Abschluss bzw. während der Drucklegung" der Arbeit vorgenommen wurden, referiert, und sich nochmals mit dem Sulfhydratplus beschäftigt.

Sie teilt das überraschende Ergebnis mit, dass die Arsentrisulfidniederschläge chlorhaltig sind, und dieser Chlorgehalt wohl „wenn nicht ganz so doch zum grössten Teil" für die zu hohen Resultate verantwortlich zu machen sei.

Dies wird begründet durch zwei quantitativ durchgeführte Versuche, die, aus 8 fach normaler Salzsäure gefällt, auf Chlor untersucht worden sind und davon ca. 6 Milligramm enthielten.

Wenn aber weiter behauptet wird, dass dieser Chlorgehalt „mit zunehmender Salzsäurekonzentration beständig steigt", so ist das zunächst nur eine Annahme Baumanns, daher geleitet, dass eben seine Resultate in dieser Weise ansteigen, bewiesen ist dies durch die zwei Versuche, die beide aus der selben Salzsäurekonzentration stammen, jedenfalls nicht.

Baumann hat wohl selbst empfunden, dass diese Nachschrift gerade den wesentlichsten Teil seiner Arbeitsergebnisse, die Erklärung der zu hohen Resultate und deren Rektifikation, plötzlich in ganz anderem Lichte erscheinen lässt, denn er hat am Schlusse versprochen: „Die Versuche zur genaueren Aufklärung dieser Verhältnisse werden fortgesetzt."

Dies ist ihm aber leider nicht möglich geworden.

Für mich aber — als seinem direkten Nachfolger am hiesigen Laboratorium — lag nach meinem Empfinden damit nicht nur das allgemeine Interesse an der weiteren Bearbeitung dieser Sache vor, und daraus ist es wohl auch schon klar, dass sich meine Versuche vorwiegend gerade mit den Ergebnissen dieser Nachschrift befassen mussten. —

B. Ausgangsmaterial und vorbereitende Arbeiten.

Ausgangsmaterial.

Die arsenige Säure, die sowohl für meine Trisulfid- als auch Pentasulfidarbeiten die Grundlage bildete, war dasselbe „Weisse Arsenglas" von Muldenhütte (Freiberg) wie es Baumann vorlag.

Auch in Bezug auf die Befreiung desselben von der einzigen darin enthaltenen Verunreinigung, der antimonigen Säure (nach Baumann 0,063%) habe ich mich genau an den von ihm eingeschlagenen, bewährten Weg gehalten.

Da sein Reinigungsverfahren im ersten Teil seiner Dissertation (Seite 12) sehr ausführlich geschildert ist, glaube ich mich hier der Kürze halber auf eine Angabe des Prinzips beschränken zu dürfen.

Dieses basiert auf der Köhlerschen Trennungsmethode für Arsen und Antimon: aus einer ca. 6,5 fach normalen Salzsäure fällt bei 70 Grad, wenn beide in 5 wertiger Form vorliegen, durch Schwefelwasserstoff keine Spur Antimon,[10]) wohl aber alles Arsen.

Ich habe also die arsenige Säure mit Salpetersäure zu Arsensäure oxydiert, das Arsen unter Einhaltung der geforderten Bedingungen als Sulfid gefällt, abfiltriert, gewaschen[11]) und getrocknet.

Das so erhaltene Pentasulfid wurde dann wieder in arsenige Säure übergeführt, indem ich es im Sauerstoffstrom verbrannte, und in der gleichen Atmosphäre resublimierte. Dann wurde die arsenige Säure neuerdings gewaschen und sorgfältigst getrocknet. (Hier sei übrigens noch bemerkt, dass ich Baumanns Angabe, „dass die arsenige Säure praktisch als nicht hygroskopisch zu betrachten ist" bestätigen kann.)

Schliesslich habe ich die so erhaltene arsenige Säure

---

[10]) Dies scheint indess nur bei Anwesenheit kleiner Antimonmengen zu gelten.

[11]) Und zwar sorgfältig mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion.

auch noch nach der Bunsenschen Methode auf Antimongehalt geprüft.

Die mit Salpetersäure oxydierte arsenige Säure (2,5 Gramm) wurde mit einfach normaler Salzsäure aufgenommen, und in das gleiche Volumen gesättigten Schwefelwasserstoffwassers eingerührt — so dass die Lösung also für Salzsäure halbfach normal wurde — und noch Schwefelwasserstoff eingeleitet. Auch nach längerem Stehen fiel keine Spur Antimonsulfid aus. Die Lösung blieb wasserklar.

Ich bin also berechtigt, meine arsenige Säure absolut antimonfrei zu nennen.

Die Asbestfilter.

Der zur Verwendung gelangte (Hornblende-) Asbest war vorher mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht und gründlich mit Wasser gewaschen worden. Es wurde in Wasser aufgeschlämmt aufbewahrt, und auf bekannte Weise zur Herstellung der Filter verwendet.

Es sei hier nur bemerkt, dass ich in Übereinstimmung mit F. Henz[12]) fand, dass entgegen früheren Angaben diese Filter nicht hygroskopisch sind. Denn als ich ein scharf getrocknetes offen im Wägezimmer erkalten und über Nacht stehen liess, hatte es gegenüber einer vorhergegangenen Wägung nur um 0,4 Milligramm zugenommen. Ferner nahm ein solches Filter in der Wage in einer Stunde nicht um das geringste zu. Es kommt also bei der normalen Arbeitsweise eine Zunahme nicht in Betracht.

Mehr Schwierigkeiten bereiteten mir hingegen die zur Aufnahme des Filters bestimmten Vorrichtungen.

Baumann hatte wie Matzak und Leher (in dessen Dissertation sich genaue Konstruktionsangaben finden [Seite 7]) durch Siebröhrchen filtriert, während z. B. Friedheim und Michaelis mit Goochtiegeln gearbeitet haben.

Im Wesen besteht hier natürlich kein Unterschied; dagegen ist nicht zu leugnen, dass die Siebröhrchen in

[12]) Zt. anorg. Ch. **37.** 13. (1903).

mancher Beziehung angenehmer und praktischer sind, vor allem z. B. dann, wenn es sich darum handelt den Niederschlag in besonderen Gasströmen zu erhitzen.

Leider aber besteht bei ihnen eine offenbare Konstruktionsschwierigkeit darin, dass die Löcher im Glas gebohrt werden müssen, wodurch also konische Öffnungen entstehen, die sich in ihrer Wirkung nicht nur wesentlich von denen des zylindrisch durchlochten Goochtiegels, sondern auch voneinander unterscheiden, je nachdem bei der kegelförmigen Bohrung die Basis oder die Spitze nach unten gekehrt ist. (Ich nenne die ersteren der Einfachheit halber Matzak-, die letzteren Baumannröhrchen, weil Baumann nur die von oben nach unten Matzak die umgekehrt gebohrten benützt hat.)

Ich habe nun mit dem gleichen Asbestmaterial sehr eingehende Versuche angestellt, und fasse sie in Kürze wie folgt zusammen:

1. Die Baumannröhrchen, sind leichter herzustellen (sie können nach dem Einschmelzen des Blättchens gebohrt werden) und filtrieren schneller, lassen aber leichter Asbest durchgehen.

2. Die Matzak-Röhrchen sind schwieriger herzustellen (das Siebblättchen muss erst gebohrt und dann eingeschmolzen werden, wobei gewöhnlich Zerspringen erfolgt) und filtrieren langsamer, können aber so präpariert werden, dass kein Asbest durchgeht.

3. Die Goochtiegel filtrieren am schnellsten (weil sie infolge der zylindrischen Bohrung vielmehr Löcher auf gleicher Fläche haben können) und lassen am wenigsten Asbest durchgehen. Wenn man bei gutem Material mit einem Liter Wasser unter stärkstem Saugen auswäscht, hat man kein Durchgehen mehr zu befürchten.

(Ich habe übrigens gefunden, dass man wägbare Mengen Asbest in den Filtraten zufolge des sehr geringen spezifischen Gewichtes des Asbests leicht sehen und dann eventuell bestimmen kann.)

Da angestellte Versuche, das „Durchgehen" bei den Baumann-Röhrchen durch Einlage eines gehärteten Fil-

trierpapierblättchens zu verhindern, an der Zerstörbarkeit (durch starke Salzsäure) und Hygroskopizität desselben scheiterten und ich andererseits Siebröhrchen mit den Vorteilen des Goochtiegels trotz zahlreicher Bemühungen bis in die jüngste Zeit nicht bekommen konnte, ging ich im Verlaufe meiner Arbeit sehr bald zu den Goochtiegeln über, und habe sie bis zum Schlusse derselben beibehalten.

Endlich habe ich mich noch davon überzeugt, dass auch in chemischer Hinsicht gegen mein Filtriermaterial kein Einwand zu erheben war, denn die Filter haben ihr Gewicht bei dem Auswaschen mit allen in Betracht kommenden Reagenzien (besonders konzentrierter heisser Salzsäure) nicht verändert, oder wenn doch, dann nur aus mechanischen Gründen, und in solchen Fällen konnte stets genau die Gewichtsabnahme als Asbest wieder im Filtrat bestimmt werden.

Ueber Chlorbestimmungen in meinen Sulfidniederschlägen.

Da ich wusste, dass Chlorbestimmungen in Arsensulfidniederschlägen im Laufe meiner Arbeit zahlreich nötig sein würden, so habe ich mich gleich eingangs eingehend mit der Frage beschäftigt.

Ich möchte an dieser Stelle meine Erfahrungen darüber anführen.

Im Prinzip verfuhr ich wie folgt:

Die Sulfide wurden in Kalilauge gelöst, die alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, aus ihr wieder mit Schwefelwasserstoff das Arsen gefällt, abfiltriert, und im Filtrat das Chlor (das als Chlorkalium vorhanden war) gefällt.

Dabei war sowohl bei der Fällung des Arsens, um sie bei der niedrigen Säurekonzentration vollständig zu gestalten, als auch beim Austreiben des Schwefelwasserstoffs aus dem Filtrat eine Erhitzung der Schwefelsäure nötig.

Schwefelsäure wirkt aber in der Hitze auf Alkalichloride ein. Daher war ich nicht ganz sicher, ob nicht

trotz niedriger Konzentration ein Entweichen von Salzsäure und somit Chlorverlust eintrat. Deshalb begann ich mit folgenden blinden Versuchen:

Eine kleine Menge reinstes Kochsalz wurde in Wasser gelöst, mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass die Lösung dafür gerade $n/_{10}$ wurde, Schwefelwasserstoff zur Sättigung eingeleitet, und nun solange erhitzt, bis derselbe wieder völlig vertrieben war, was ca. $^3/_4$ Stunden beanspruchte, und eine Konzentration der Lösung um ungefähr ein Drittel des ursprünglichen Volumens zur Folge hatte, also auch eine entsprechende für Schwefelsäure.

Nun fällte ich in der Kälte mit Silbernitrat, wärmte an, liess über Nacht stehen, filtrierte, wusch mit $n/_{10}$ Salpetersäure aus und brachte den Niederschlag unter bekannten Vorsichtsmassregeln zur Wägung:

Abgewogenes Kochsalz:	a) 0,0163 g,	b) 0,0158 g
Chlor berechnet:	0,0099	0,0096
Chlor gefunden:	0,0101	0,0095
Differenz:	+ 0,2 mg	— 0,1 mg

Das Versuchspaar zeigte mir also, dass man unter den angegebenen Umständen unbesorgt Chlorbestimmungen ausführen und genaue Resultate erwarten darf. Bei einer Schwefelsäurekonzentration von $n/_{10}$ und wenig darüber bedingt längeres Kochen jedenfalls nicht den geringsten Verlust an Salzsäure.

Dagegen bewies mir ein anderes Versuchspaar unter sonst gleichen Bedingungen aber bei einer Schwefelsäurekonzentration von 6fach normal ausgeführt, dass fast alles Chlor entwichen war. Silbernitrat bewirkte nur mehr eine kaum wahrnehmbare Opaleszenz.

Eine Reihe von weiteren Beobachtungen bei Chlorbestimmungen in Arsensulfidniederschlägen fasse ich in Folgendem zusammen:

1. Wenn man Arsensulfid in Kalilauge löst, aus der angesäuerten Lösung dasselbe wieder mit Schwefelwasserstoff fällt, abfiltriert, und nun auch bis zum völligen Austreiben des Schwefelwasserstoffes aus dem Filtrat kocht,

so entsteht mit Silbernitrat doch stets ein braunschwarzer Niederschlag von Silbersulfid.

Blinder Versuch:

Reinste Schwefelsäure wurde mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt und zum Kochen erhitzt. Die mässig starke Schwefelmilchtrübung verschwand beim Kochen vollständig, die Lösung wurde klar. Beim Abkühlen trat aber wieder schwache Trübung ein. Die kalte opalisierende Flüssigkeit wurde nun mit Silbernitrat versetzt.

Sofort entstand eine braunschwarze Fällung.

Da keine Spur Schwefelwasserstoff mehr hatte wahrgenommen werden können, muss der äusserst fein verteilte Schwefel direkt mit Silbernitrat in Reaktion getreten sein.

Um nun zu sehen, ob man Silbersulfid und Chlorsilber gut voneinander trennen könne, zog ich den braunschwarzen Niederschlag mit Ammoniak aus, übersättigte das Filtrat mit Salpetersäure und gab nochmals Silbernitrat zu. Es zeigte sich nicht der geringste Niederschlag. Es musste also gut möglich sein, Schwefelsilber und Chlorsilber auf diese Weise zu separieren.

2. Übersättigt man vorstehenden ammoniakalischen Auszug, wenn er Chlorsilber enthält mit Salpetersäure, so fällt dasselbe besonders bei sehr kleinen Mengen nur langsam aus, und zwar in Form einer milchigen Trübung, die sich erst allmählich zu Flocken, und dann nach längerem Stehen oder Erwärmen zu Häuten (am Boden) oder Kügelchen zusammenballt.

Jedenfalls ist der Habitus des so gewonnenen Chlorsilbers zunächst ungewohnt.

Auch genügt einfaches Uebersättigen nicht zur quantitativen Wiederausfällung. Man muss noch etwas Silbernitrat zugeben.

3. Trübe Filtrate können durch längeres Stehenlassen des Chlorsilbers (am dunklen Ort bleibt es, besonders wenn im Dunkeln oder bei Glühlichtbeleuchtung gefällt,

rein weiss!) und Auswaschen mit ca. $n/_{10}$ Salpetersäure vermieden werden.

Das längere Stehenlassen schadet gar nichts (auch in verdünnter salpeter- und schwefelsaurer Lösung), denn ich habe einen solchen blinden und extremen Versuch ein Monat (gut bedeckt und im Dunkeln) stehen lassen, und dann einen fast theoretischen Wert bekommen.

4. Um zu konstatieren, ob beim Wiederausfällen des Arsensulfids aus der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff kein im ursprünglichen Sulfidniederschlag enthaltenes Chlor „mitgerissen" wird, wurde dieser zweite Sulfidniederschlag nochmals in Kalilauge gelöst, wieder ausgefällt und im Filtrat erneut auf Chlor geprüft. Es zeigte sich so gut wie nichts. Einmalige Trennung genügt also.

5. Alle in Betracht kommenden Reagenzien sind für gewöhnlich chlorhaltig. Im besonderen Salpetersäure, Kalilauge und Ammoniak. Auch das alkoholisch gereinigte Aetzkali. Sie müssen also geprüft und gereinigt werden.

Tadellos ist das Kahlbaumsche „Aetzkali Marke Ia Merk".

Auf Grund dieser Erfahrungen, verfuhr ich bei meinen Chlorbestimmungen in Arsensulfidniederschlägen wie folgt:

Das bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser ausgewaschene Sulfid wurde nach dem Trocknen und Wägen im Goochtiegel in normal Kalilauge gelöst und mit $n/_{10}$ Kalilauge und Wasser nachgewaschen. (Der Asbest verliert hiebei, wie blinde Versuche ergaben, nicht an Gewicht!)

In die alkalische Lösung wurde einige Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet, während des Einleitens soviel verdünnte Schwefelsäure zugegeben, dass die Lösung schliesslich für freie Schwefelsäure ca. $n/_{10}$ wurde, und dann mässig erwärmt. Ich filtrierte dann die noch warme Lösung, wusch mit kaltem Wasser nach und kochte das

Filtrat bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches.

Zur noch warmen Lösung fügte ich direkt Silbernitrat, liess den entstandenen gewöhnlich braunschwarzen Niederschlag 2—3 Stunden stehen, filtrierte, wusch mit Wasser und extrahierte den Niederschlag auf dem Filter mit ca. 2 fach normalem Ammoniak.

Der Auszug wurde mit Salpetersäure in geringem Ueberschuss versetzt, noch einige Tropfen Silbernitrat zugegeben, und mässig erwärmt. Nach dem Stehen über Nacht wurde der reinweisse Niederschlag abfiltriert, mit $n/_{10}$ Salpetersäure gewaschen, getrocknet und auf übliche Weise zur Wägung gebracht.

C. Experimenteller Teil.

Baumann hat seine Arbeit wesentlich nach vier Gesichtspunkten eingeteilt; den Einfluss der Salzsäurekonzentration, der Temperatur, der Arsenkonzentration und die Beseitigung des Sulfhydratplusses hat er einzeln behandelt und Tabellen von Versuchsergebnissen dazu aufgestellt.

Es konnte unmöglich die Aufgabe meiner erneuten Bearbeitung sein, genau dieselben Versuchsreihen wiederum zu absolvieren und so eine reine Wiederholung seiner Arbeit zu liefern.

Ich war zunächst bestrebt, genau nach seinen Angaben möglichst genau zu seinen Werten zu gelangen, im Verlaufe dieser Versuche aber überall da einzusetzen, wo sich etwa unsere Beobachtungen nicht decken sollten oder wo ich von vornherein Unsicherheiten erkennen würde. Durch die dabei erlangten Erfahrungen musste dann die kritische Ueberarbeitung von selbst weiter getrieben werden.

Für meine ersten Versuche wählte ich eine mittlere Salzsäurekonzentration, die kein Extrem nach der einen oder anderen Seite erwarten liess, nach Baumanns Angaben aber doch einen so ansehnlichen Sulfhydratgehalt

liefern musste, dass man auch gleich in dieser Richtung Beobachtungen anstellen konnte, nämlich 6fach normal.

Seine Arbeitsweise, die ich dabei einhielt, besagt in der Hauptsache:

0,33 g arsenige Säure (d. h. soviel, dass die Lösung bei 100 ccm dafür $n/_{10}$ wird!) werden in reinster (von mir stets frisch bereiteter) normal Kalilauge in der Kälte gelöst und dann auf die gewünschte Salzsäurekonzentration gebracht.[13]) Hierauf leitet man 1 Stunde Schwefelwasserstoff mässig rasch ein, lässt 15 Minuten absitzen, filtriert und wäscht zuerst mit $n/_{10}$ Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, weiter je 5 mal mit heissem Alkohol, kaltem Schwefelkohlenstoff, und wieder heissem Alkohol. Fällt nun die Schwefelprobe[14]) negativ aus, so wird der Niederschlag bei 105 bis 110 Grad getrocknet und gewogen.

Vers.-Nr.	Einwage	Arsentrisulfid		Differenz
		berechnet	gefunden	in mg.
1.	0,3298	0,4102	0,4102	± 0,0
2.	0,3310	0,4116	0,4151	+ 3,5

Die getrockneten und gewogenen Niederschläge wurden nun zur Entfernung des „Sulfhydrats" mit je 50 ccm

---

[13]) Hier verweist Baumann auf Friedheim und Michaelis (l. c.), die durch eine Reihe von Versuchen zur Annahme gelangten, dass man eine alkalische Lösung von arseniger Säure nicht stehen lassen oder gar erwärmen dürfe, weil sie sich sonst durch den Sauerstoff der Luft zur Arsensäure oxydiere.

Genau das Gegenteil hat in neuerer Zeit R. Ehrenfeld (Zt. anorg. Ch. **59.** 161.) nachgewiesen; er fand, dass eine alkalische Arsenitlösung bei gewöhnlicher Temperatur selbst durch mehrstündiges Schütteln mit Luft nicht oxydiert wird. Auch beim Erhitzen und gleichzeitigen Luftdurchleiten finde nur eine mässige Oxydation statt.

[14]) Unter Schwefelprobe versteht Baumann eine Untersuchung des Alkohols auf Schwefel derart, dass bei ihrem Auftreten der eine Wassersäule überschichtende Alkohol in der Mischungszone einen weissen Ring von Schwefelmilchausscheidung hervorruft.

heissem Alkohol gewaschen, und immer wieder bei 110 getrocknet und gewogen:

Siebröhrchen	1) + Nd. 17,5206 g	2) + Nd. 18,7104 g
Nach Waschen	A) 17,5196 (— 1,0 mg)	18,7092 (— 1,2 mg)
„ „	B) 17,5186 (— 1,0 „)	18,7080 (— 1,2 „)
„ „	C) 17,5175 (— 1,1 „)	18,7065 (— 1,5 „)
„ „	D) 17,5162 (— 1,3 „)	18,7053 (— 1,2 „)
„ „	E) 17,5148 (— 1,4 „)	18,7040 (— 1,3 „)
„ „	F) 17,5125 (— 2,3 „)	18,7023 (— 1,7 „)
„ „	G) aufgegeb. weg. Zerstör. d. Filters.	18,7004 (— 2,3 „)
„ „	H)	ebenfalls aufgegeb.

Stets blieb hierbei im Alkohol die Schwefelprobe und Untersuchung auf Chlor von negativem Erfolg.

Trotzdem die Werte schon ganz bedeutend unter die Theorie gesunken waren, war eine Konstanz noch nicht abzusehen.

Ich führte ein weiteres Versuchspaar unter ganz den gleichen Bedingungen aus:

Vers.-Nr.	Einwage	Arsentrisulfid berechnet	Arsentrisulfid gefunden	Differenz in mg.
3.	0,3300	0,4103 g	0,4161 g	+ 5,8
4.	0,3307	0,4112	0,4141	+ 2,9

Wieder wurde mit heissem Alkohol weiter gewaschen, und ein analoges Bild erhalten wie oben:

Siebröhrch. + Niederschl.:	3) 30,0600	4) 32,6803
A) 5 mal gewaschen:	30,0589 (— 1,1 mg)	32,6791 (— 1,2 mg)
B) 10 mal gewaschen:	30,0571 (— 1,8 „)	32,6770 (— 2,1 „)
C) 5 mal gewaschen:	30,0559 (— 1,2 „)	32,6762 (— 0,8 „)
D) 5 mal gewaschen:	30,0550 (— 0,9 „)	32,6746 (— 1,6 „)

Ein drittes Versuchspaar endlich, wieder so durchgeführt, liess sich genau so an:

Vers.-Nr.	Einwage	Arsentrisulfid berechnet	Arsentrisulfid gefunden	Differenz in mg.
5.	0,3293	0,4095	0,4109	+ 1,4
6.	0,3296	0,4099	0,4089	— 1,0

Siebröhrchen + Niederschl.:	5) 24,5394	6) 24,0286
Mit je 250 ccm heiss. Alk. gew.	24,5376 (— 1,8 mg)	24,0260 (— 2,6 mg)
„ „ „ „ „ „ „	24,5356 (— 2,0 „)	24,0245 (— 1,5 „)
„ „ 125 „ „ „ „	24,5344 (— 1,2 „)	24,0238 (— 1,7 „)

Jetzt wurde der verwendete Waschalkohol untersucht!

Ich dampfte auf dem Wasserbad zur Trockne ein, nahm den Rückstand mit normal Kalilauge auf, übersättigte mit Salzsäure und leitete Schwefelwasserstoff ein.

Da zeigte sich ein beträchtlicher Arsentrisulfidniederschlag!

(Quantitativ konnte ich allerdings das Weggewaschene nicht wieder erhalten; das Wiederausgefällte verhielt sich zum Verlust wie 2,4 mg zu 3,5 mg.)

Damit war bewiesen, dass heisser Alkohol auf Arsentrisulfid lösend wirkt.[15])

(Im kalten Alkohol verlief eine derartige Probe negativ! (s. später!)

Es liegt also demnach auf der Hand, dass man, wenn man nicht nur „Sulfhydrat", sondern das Sulfid selbst wegwäscht, erst dann zur Gewichtskonstanz kommen kann — wenn das Sulfid verschwunden ist.

Dass Baumann diese Tatsache entgangen ist, und dass seine Niederschläge sich beim Waschen mit heissem Alkohol stets in der Gegend der theoretischen Werte konstant zeigten, kann ich mir nur dadurch erklären, dass er in der Definition des Begriffes „Gewichtskonstanz" zu weitherzig war.

Jedenfalls war nun aber auch die Möglichkeit der Beseitigung zu hoher Resultate bei solchen Niederschlägen, die aus höheren Salzsäurekonzentrationen gefällt waren, wenn sich nicht ein anderes Mittel fand, die Sulfhydratüberschüsse zu vermeiden oder zu rektifizieren, abgeschnitten.

Ein naheliegender Versuch war nun, zu konstatieren, ob man den Alkohol nicht überhaupt entbehren könne:

Vers.-Nr.	Einwage	Arsentrisulfid		Differenz
		berechnet	gefunden	in mg.
7.	0,3277	0,4075	0,4074	— 0,1
8.	0,3281	0,4080	0,4063	— 1,7

[15]) Dies wurde noch durch einen andauernden Extraktionsversuch bestätigt. Ich erhitzte 2 Tiegel mit Arsentrisulfidniederschlägen in einem Becherglas mit Alkohol auf dem Wasserbad, und filtrierte den Auszug ab. Ich bekam bei seiner Prüfung einen starken Arsentrisulfidniederschlag.

Ich habe aber damit sehr schlechte Erfahrungen gemacht, da Schwefelkohlenstoff den wasserfeuchten Niederschlag nicht benetzt und ausserdem beim Ansaugen sofort ein trübes Filtrat verursacht, indem er unveränderten Niederschlag förmlich „durchdrückt".

Ich verzichtete also zunächst nur auf den heissen Alkohol, und blieb beim kalten, der nötig schien um das Wasser zu verdrängen und dann mit Schwefelkohlenstoff auswaschen zu können. —

Hatte Baumann schon mit seiner verlustbedingenden Verwendung heissen Alkohols bei Fällungen aus 6fach normaler Salzsäure wesentliche Plusdifferenzen bekommen, (ca. 3,5 bis 4 mg), so mussten doch jetzt bei Vermeidung dieser Fehlerquelle meine Resultate noch höher ausfallen.

Davon wollte ich mich überzeugen:

Vers.-Nr.	Einwage	Arsentrisulfid		Differenz
		berechnet	gefunden	in mg.
9.	0,3306	0,4111	0,4128	+ 1,7
10.	0,3316	0,4123	0,4115	— 0,8
11.	0,3297	0,4100	0,4094	— 0,6
12.	0,3301	0,4104	0,4110	+ 0,6

(Hier wurden auch Filtrate und Waschwässer sorgfältig untersucht, ohne dass darin Arsen aufgefunden werden konnte.)

Die erwarteten hohen Werte sind also nicht eingetreten!

Ich suchte daher weiter nach einer Erklärung für diesen Widerspruch.

Da ich aus Baumanns Nachschrift bereits darauf aufmerksam geworden war, dass die Sulfhydratüberschüsse wahrscheinlich auf Chlorgehalt zurückzuführen seien (wobei über die Art wie dieses Chlor festgehalten wurde nichts bekannt war), so dachte ich daran, Baumann könnte vielleicht (trotz seiner ausdrücklichen Angabe) nicht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, und darum höhere Werte als ich erhalten haben.

Ich muss aber zu den folgenden Versuchen voraus-

schicken, dass sie nicht bloss von diesem Gesichtspunkt aus gemacht worden sind, sondern dass noch andere Absichten und Beobachtungen dabei hereinspielten. Dess ungeachtet stelle ich sie der Klarheit halber zunächst in Rücksicht auf ihr Ergebnis in vorerwähnter Hinsicht zusammen:

Vers.-No.	Einwage	Arsentrisulfid berechnet	gefunden	Differenz in mg.
13.	0,3308	0,4113 g	0,4138 g	+ 2,5 *)
14.	0,3288	0,4088	0,4145	+ 5,7 *)
15.	0,3300	0,4103	0,4132	+ 2,9 *)
16.	0,3300	0,4103	0,4120	+ 1,7
17.	0,3300	0,4103	0,4131	+ 2,8 *)
18.	0,3297	0,4100	0,4116	+ 1,6
19.	0,3303	0,4107	0,4127	+ 2,0
20.	0,3298	0,4100	0,4126	+ 2,6
21.	0,3300	0,4103	0,4115	+ 1,2

Die mit *) bezeichneten Versuche wurden völlig bis bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, die übrigen nicht so weit.

Man sieht daraus, dass ein wesentlicher Unterschied in der Tendenz der Werte zwischen den Versuchen, die bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und denen, die nicht so weit ausgewaschen worden sind, nicht besteht.

Und dass die aus der vorliegenden Reihe abgeleiteten Folgerungen einwandfrei sind, trotzdem — wie bereits angedeutet — noch die Beobachtungen hereinspielen, die anschliessend besprochen werden, werde ich später beweisen.

Bemerkungen über das Trocknen.

Ueber das Trocknen hat sich Baumann nur unbestimmt geäussert. Wenn man seine Arbeitsweise für die einzelnen Versuchsreihen durchsieht, findet man nie eine Zeitangabe dafür. Nur wie er einmal über das Trocknen selbst und seine Trockentabelle spricht (Seite 32) bemerkt er: „Eine Stunde Trocknen genügt meist um Gewichtskonstanz zu erhalten.“ Ausserdem sagt er ebenda:

„Aus diesen Trockenversuchen ist ersichtlich, dass das Arsentrisulfid ohne Nachteil bei 105—110 Grad im Lufttrockenschrank erhitzt werden darf", und auf Seite 33 „unter 120 Grad konnte jedoch niemals eine Gewichtsänderung konstatiert werden".

Dagegen findet man auf Seite 61 im Anhang unter den „Versuchen über das Verhalten sulfhydrathaltigen Arsentrisulfids beim Erhitzen im Lufttrockenschrank", dass bei „solchem Arsentrisulfid eine allmähliche Gewichtsabnahme infolge Zersetzung des Sulfhydrats zu konstatieren ist". Nach 4—5 stündigem Trocknen bei 110 bis 115 Grad erhalte man aber in der Regel Gewichtskonstanz, doch immer noch bei Werten, die über der Theorie liegen.

Er macht also bei seinen Trockenversuchen eine Unterscheidung zwischen sulfydrathaltigen und anderen Niederschlägen.

Wenn nun aber sulfhydrathaltige Niederschläge sich bei 110 bis 115 Grad zersetzen und abnehmen, und Baumann seine ursprünglichen (also sulfhydrathaltigen) Niederschläge bei 105 bis 110 Grad trocknet, so ist, da dies zwei Temperaturgrenzen sind, die sich berühren und offenbar in der Wirkung kaum verschieden sein können, nicht einzusehen, auf Grund welchen Kriteriums er dies Trocknen einfach unterbrach, seine Niederschläge als trocken betrachtete und das Sulfhydratpluss als etwas an der Methode feststehendes registrierte, während es doch nach seinen eigenen Angaben beim Weitertrocknen bei dieser Temperatur zu mindest noch wesentlich abgenommen hätte.

Da also weder eine Zeitangabe, noch ein Kriterium (wie man es sonst doch wohl in der Gewichtskonstanz sieht) für die Trockendauer vorlag, trocknete ich bei den ersten oben angeführten Versuchen zunächst stets 2 Stunden bei 110 Grad, zumal ja bei diesen Versuchen in erster Linie andere Fragen akut waren.

Aber schon bei den Versuchen 11 und 12 bemerkte ich, dass bei weiterem zweistündigen Trocken bei 110 Grad eine Abnahme stattfand, (0,3 bzw. 0,6 mg!), wes-

halb ich bei 13 und 14 von halber zu halber Stunde trocknete, um den Punkt der Konstanz genauer konstatieren zu können.

Ich fand denn auch hierbei zwischen der zweiten und dritten halben Stunde konstantes Gewicht, wie es die angeführten Versuche zeigen. Als ich aber nun nochmals 3 Stunden bei 110 Grad erhitzte, trat wieder Abnahme von 0,4 bzw. 0,8 mg ein.

Bei den Versuchen 16 und 17 hatte ich nachstehendes Bild erhalten:

Goochtiegel + Niederschlag:

A)	Nach einstünd.	Trocknen	b.	110	Grad:	16) 15,4186	17) 16,3765
B)	„ „	„	„	„		15,4180	16,3760
C)	„ ½stünd.	„	„	„		15,4179	16,3758
D)	„ 1½stünd.	„	„	„		15,4178	16,3754
E)	„ 2stünd.	„	„	„		15,4178	16,3754
F)	„ „	„	„	„		15,4178	16,3754

Es war also nach längerem Trocknen in beiden Fällen Konstanz eingetreten. Deshalb habe ich auch in den folgenden Fällen stets versucht zur Gewichtskonstanz zu trocknen. (Da mir dies aber späterhin nur bedingt gelang, wird die Trockenfrage noch einmal aufgegriffen werden.)

Dies ist also die einzige Bedingung, wodurch sich die ersten von den späteren Versuchen der Reihe 13 bis 21 unterscheiden. Das längere Trocknen hätte aber doch nur eine Herabminderung der Resultate zur Folge haben können; da nun diese niederen Werte weder durch das Trocknen zur Konstanz, noch durch das völlige Auswaschen eingetreten sind, bin ich in der Tat berechtigt, wie oben ausgeführt, aus ihr zu schliessen, dass das etwa nicht genügende Auswaschen von Seite Baumanns nicht zur Erklärung dafür herangezogen werden kann, dass meine Versuche nicht die erwarteten höheren Werte lieferten. —

Es ist mir also, wie aus den bisher aufgeführten Versuchen ersichtlich, nicht gelungen, zu Werten zu gelangen, wie sie Baumann erhalten hat. Das konnte aber auch nur solange mein Bestreben sein, als ich an seiner Arbeitsweise nicht offensichtlich Mängel entdeckt hatte.

Nachdem dies aber nun einmal geschehen war, musste ich in anderer Richtung weiter arbeiten.

Ich beabsichtigte daher, vor allem Erfahrungen über den Chlorgehalt der Niederschläge zu sammeln, eine Frage, die wie schon erwähnt, von Baumann selbst noch angeschnitten, dann aber im allerersten Stadium liegen gelassen worden, also offensichtlich brennend war.

Wenn ich trotzdem im Verlauf der Arbeit wiederholt von ihrer direkten Verfolgung abgewichen bin, so geschah dies nicht freiwillig, sondern ich bin eben durch neue Erfahrungen bei der Herstellung der zu untersuchenden Niederschläge immer wieder vorübergehend davon abgedrängt worden.

Zunächst führte ich also überhaupt einige quantitative Untersuchungen auf Chlor in Trisulfidniederschlägen aus. Ich benutzte hiezu die bereits erwähnten Versuche 18 mit 21.

Da ich diese Niederschläge aber schon auf Grund der modifizierten Baumannschen Arbeitsweise erhalten habe, möchte ich hier in Kürze besprechen, wie ich bei ihrer Herstellung verfahren bin:

Die Vorbereitungen zur Fällung erfolgten wie bei Baumann. Die Arsentrioxydkonzentration blieb $n/_{10}$, die Salzsäurekonzentration 6fach normal. Der Schwefelwasserstoff wurde stets mässig rasch bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet, und zwar eine Stunde lang. Nach kurzem Absitzen wurde in einen Goochtiegel filtriert, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen,[16]) dann mit kaltem Alkohol möglichst das Wasser verdrängt, mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff extrahiert und dann im Luftbad bei 110 Grad 2 Stunden getrocknet, und zwar bis zur Konstanz, gleichgültig ob dadurch etwa ein sonst höheres Pluss bereits herabgemindert wurde.

---

[16]) Das Waschwasser ist — wie auch die Filtrate — oft von neuem untersucht, aber stets frei von Arsen gefunden worden. Arsentrisulfid ist in kaltem Wasser tatsächlich praktisch unlöslich.

Die Versuche 18 bis 21, die also ein Pluss von 1,6 und 2,0 mg bzw. 2,6 und 1,2 mg ergeben hatten, enthielten 9,0 und 9,0 bwz. 6,9 und 7,2 mg Chlor.

(Bezüglich der Ausführung der Chlorbestimmungen siehe in den „vorbereitenden Arbeiten").

Nun wandte ich mich dem Verhalten des Chlorgehaltes im Arsentrisulfid gegen heissen Alkohol zu.

Nachdem Baumann erkannt hatte, dass zu mindest der Hauptteil seiner Sulfhydratüberschüsse vom Chlorgehalt des Arsentrisulfidniederschlags herrühre, war natürlich auch sein Vertrauen zu dem zur Richtigstellung der Resultate benützten heissen Alkohol in dieser Hinsicht etwas ins Wanken geraten. Wahrscheinlich konnte er auch nicht einsehen, warum das von dem Niederschlag festgehaltene Chlor, das sich durch fortgesetztes Waschen mit Wasser nicht entfernen liess, ja nicht einmal spurenweise — wie die Chlorprobe bewies — in dasselbe ging, gerade durch den heissen Alkohol fortgeführt werden sollte.

Daraus erklärt sich offenbar, der von ihm Seite 68 in der Nachschrift mitgeteilte Versuch festzustellen, ob sich auch das nunmehr als Chlor erscheinende „Sulfhydrat" durch den heissen Alkohol wegwaschen liess. Erwies sich das, so war wenigstens die Art der Rektifikation gerechtfertigt. Und sein Versuch sprach dafür.

Für mich aber, der ich bereits die lösende Wirkung des heissen Alkohols auf Arsentrisulfid erkannt, aber nie im Waschalkohol Chlor gefunden hatte (s. schon die ersten Versuche!), verlangte dieser Versuch gebieterisch Nachprüfung.

Baumanns Versuch		Meine Versuche
Ursprüngl. Plus d. Sulfid-Nd.:	7,9 mg	2,1 mg und 1,8 mg
Beim Waschen in den heissen Alkohol gegangen:	4,9 „ (Chlor)	0,0 „ „ 0,0 „
Abnahme des Sulfid-Nd.	8,2 „	7,7 „ „ 6,2 „
Im Sulfid-Nd. zurückgebliebene Chlormenge:	0,7 „	6,5 „ „ 6,3 „

Hiezu ist zu bemerken:

Baumann gibt an, er habe um das Chlor zu beseitigen „wie bei den früheren Versuchen mit kochend heissem Alkohol bis zur Gewichtskonstanz ausgewaschen".

Da ich dies aus angeführten Gründen nicht nachmachen konnte, wusch ich mit 100 ccm siedenden Alkohols.

Zu der Differenz der ursprünglichen Ueberschüsse zwischen den von Baumann und den von mir verwendeten Sulfidniederschlägen ist zu sagen, dass sie sich aus früher angeführtem erklären lässt, dass sie aber für das Wesen des Versuches ohne Bedeutung sein muss, denn der gesamte Chlorgehalt ist bei unseren Versuchen nicht einmal um 1 mg verschieden, und auf diesen kommt es ja an.

Baumann hat also gefunden, dass $^7/_8$ des Chlorgehaltes im Arsentrisulfidniederschlag in den heissen Alkohol gehen, ich fand darin so gut wie nichts.

(Eine schwache Opaleszenz trat zwar beim Versetzen mit Silbernitrat auf, erwies sich aber als nicht wägbar. Offenbar ist ein dem gelösten Arsentrisulfid aliquoter Teil des Chlors eben mit in Lösung gegangen.)

Wohl aber war im Alkohol das Arsen wieder mit aller Deutlichkeit aufzufinden.

Die Annahme Baumanns endlich, es könne, weil er im ganzen nur 5,6 mg gefunden hat, der Niederschlag aber ein Pluss von 7,9 mag aufgewiesen, bzw. er 8,2 mg weggewaschen hatte, neben dem Chlorgehalt noch Sulfhydrat vorhanden sein, dürfte nach vorstehendem recht wenig Wahrscheinlichkeit besitzen. —

Mein weiteres Bestreben war, ein Bild darüber zu bekommen, in welchen Grenzen bei gleicher Salzsäurekonzentration der Chlorgehalt der Niederschläge schwankt, und nach Möglichkeit eine Beziehung zwischen Chlorgehalt und Resultaten (Plusdifferenzen) aufzufinden.

Aber schon das nächste Versuchspaar, das ich mir zur Untersuchung herstellte, zwang mich, wieder der Ge-

winnung der Sulfidniederschläge das Augenmerk zuzuwenden.

Vers.-Nr.	Einwage	Arsentrisulfid berechnet	Arsentrisulfid gefunden	Differenz in mg.
24.	0,3302	0,4105	0,4088	— 1,7
25.	0,3298	0,4102	0,4067	— 3,5

Diese plötzlichen Fehlbeträge mussten überraschen, und waren im ersten Augenblick um so unerklärlicher, als ich von der Seite 32 und 33 angegebenen Arbeitsweise diesmal nur in einer Aeusserlichkeit abgewichen war, und weil sie schon beim ersten Trocknen auftraten.

Gerade die kleine Aenderung sollte sich aber als die, allerdings indirekte, Ursache erweisen. Ich hatte mir nämlich diesmal ein paar kleine unten abgeplattete Glasstäbe hergestellt, die ich mit den leeren Goochtiegeln wog, um damit beim Verdrängen des Wassers durch kalten Alkohol umzurühren, und so Durchdringung und Filtrieren zu befördern, da sich gezeigt hatte, dass der kalte Alkohol sehr langsam filtrierte.

Mit dieser erhofften Verbesserung hatte ich aber gerade das Gegenteil erreicht: der Alkohol filtrierte noch viel schlechter wie früher, so dass bei stärkstem Saugen das einmalige Abfliessen des Goochtiegelinhalts (ca. 20 ccm) 1—1 1/2 Stunden beanspruchte.

Da der Alkohol derart mehrere Stunden auf das Arsentrisulfid eingewirkt hatte, wollte ich mich doch noch einmal davon überzeugen, ob nicht auch in den kalten Alkohol etwas Sulfid in Lösung gegangen sei.

Ich prüfte also den Waschalkohol, indem ich ihn wieder auf dem Wasserbad zur Trockne eindampfte, mit normal Kalilauge den Rückstand digerierte, abgoss, mit Salzsäure übersättigte und Schwefelwasserstoff einleitete. (Diese Untersuchungsart nenne ich der Einfachheit halber die indirekte Methode!)

Da zeigte sich nun nichts.

Auch als ich zwei Goochtiegel mit Arsentrisulfid 14 Stunden in Alkohol liegen liess und wieder so untersuchte, erhielt ich mit Schwefelwasserstoff keine Trü-

bung, doch trat beim Stehen über Nacht eine schwache Trübung auf.

Als ich nun aber eine gleichartige Alkoholprobe direkt mit Salzsäure ansäuerte und Schwefelwasserstoff einleitete, zeigte sich sofort ein ansehnlicher Niederschlag. (Diese Prüfungsweise nenne ich direkte Methode!)

Damit war also der Beweis geliefert, dass auch kalter Alkohol auf Arsentrisulfid lösend wirkt.

Es ist nun merkwürdig, dass ich, wie ich früher schon im kalten Alkohol nichts gefunden hatte, auch diesmal beinahe das darin gelöste Arsen wieder übersehen hätte, weil die bisher angewandte „indirekte" Methode versagte, während die zum Glück versuchte „direkte" Prüfungsmethode sofort zum Ziele führte.

Da ich das im heissen Alkohol in Lösung gegangene Arsentrisulfid auch mit der „indirekten" Methode gefunden habe, ist eine Verflüchtigung einer etwa entstandenen organischen Arsenverbindung beim Eindampfen auf dem Wasserbad, wie man vielleicht denken könnte, nicht gut möglich; und ich habe auch durch Versuch bewiesen, dass sie nicht eintritt. Man kann aber ebenso kaum annehmen, dass sich Arsentrisulfid in heissem Alkohol in anderer Form löse als im kalten. Sicher ist aber jedenfalls, dass unter bestimmten Umständen die indirekte Methode ungünstig ist. (Vielleicht lässt sich das auch damit in Einklang bringen, dass ich früher aus dem heissen Alkohol nur 2,4 mg wieder auffällen konnte, während 3,5 mg in Lösung gegangen waren.)

Die direkte Methode aber funktionierte glücklicherweise tadellos.[17])

Es versteht sich übrigens, dass die Lösefähigkeit des kalten Alkohols bei normalem Filtrieren selbstredend ziemlich wenig zur Geltung kommt. Immerhin ist sie nicht ganz zu vernachlässigen. Bei längerer Einwirkung

[17]) So untersuchte ich mit ihr auch der Sicherheit halber meinen Alkokohol vor der Verwendung, fand ihn aber völlg arsenfrei.

kann sie sogar recht beträchtlich werden, wie ein extremer Versuch zeigte. Zwei Tiegel mit Arsentrisulfid (zusammen 0,8 g) hatten in 40 Stunden z. B. bei gewöhnlicher Temperatur an 150 ccm Alkohol 11,9 bezw. 8,9 mg, das sind zusammen über 20 mg abgegeben. (Die auch durch die direkte Methode ziemlich genau wieder daraus erhalten worden sind!)

Nachdem somit auch der kalte Alkohol als schädlich erkannt war, machte ich Versuche, den Aethylalkohol durch Methylalkohol zu ersetzen, fand aber auch diesen ungeeignet, da er eher noch stärker lösend wirkte.

Ich habe daher von der Verwendung des Alkohols (mit Ausnahme einiger Versuche, die ich später eigens anführe) von nun an vollkommen abgesehen.

Da ich aber bei der Behandlung von wasserfeuchten Niederschlägen mit Schwefelkohlenstoff sehr schlechte Erfahrungen gemacht habe, nahm ich in der Folge die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff erst am getrockneten Niederschlag vor, mußte dann aber natürlich, um wägen zu können, aufs neue trocknen.

Indes bin ich, nach einigen Versuchen auch von dieser Arbeitsweise wieder abgekommen. Es stellte sich nämlich durch Wägung vor und nach der Extraktion heraus, dass die dadurch bedingte Abnahme fast nichts ausmachte. Sicherlich konnte dieser Fehler bei den noch herrschenden Schwankungen der Resultate ruhig vernachlässigt werden, und der Mehraufwand an Zeit und Arbeit hätte sich nicht verlohnt.

Wenn ich trotzdem dann auch bei meinen späteren Versuchen, bei denen die bis dahin ausgearbeitete Methode eine Genauigkeit erreicht hatte, derart, dass die Resultate nur mehr um einige Zehntel Milligramm fehlerhaft waren, diese Arbeitsweise aufrecht erhielt, so habe ich an dieser Stelle dafür meine Rechtfertigung aufgeführt. —

Nun wandte ich mich neuerlich der Herstellung von Sulfidniederschlägen und ihrer Untersuchung auf den Chlorgehalt zu:

Vers.-Nr.	Einwage	Arsentrisulfid berechnet:	gefunden:	Differenz in mg
26.	0,3300	0,4103	0,4124	+ 2,1
27.	0,3304	0,4108	0,4119	+ 1,1

Der Chlorgehalt war 7,5 bezw. 7,0 mg.

Aber schon das nächste Versuchspaar bewies mir eine neue Fehlerquelle und nötigte mich, die Arbeitsweise wieder zu modifizieren.

Vers.-Nr.	Einwage	Arsentrisulfid berechnet:	gefunden:	Differenz in mg
28.	0,3300	0,4103	0,4113	+ 1,0
29.	0,3300	0,4103	0,4103	± 0,0

Ueber diese Werte, die also entschieden den theoretischen näher gerückt waren, hätte man wohl erfreut sein können, wenn nicht eine andere Beobachtung damit Hand in Hand gegangen wäre.

Hatte ich schon bei den vorhergehenden Versuchen öfters lange zu trocknen, bis Konstanz eintrat, so bedurfte es bei diesem Versuchspaare gar 15stündigen Trocknens. Dies mußte natürlich auffallen. Da zeigte sich bei näherem Zusehen, daß das Arsentrisulfid weisslich und stark glitzernd erschien, wie mit Zucker bestreut aussah. Unter dem Mikroskop aber sah man prächtige, glas- bis diamantglänzende Oktaeder.

Das Arsentrisulfid hatte sich also oberflächlich zu arseniger Säure oxydiert:

$$2\,As_2S_3 + 9\,O_2 = 2\,As_2O_3 + 6\,SO_2$$

Und als ich einen analogen Versuch ausführte, konnte ich sogar im Trockenschrank Schwefeldioxyd nachweisen.

Ich habe bereits in der Literaturzusammenstellung (s. dies Seite 9) darauf hingewiesen, dass Friedheim und Michaelis und vor ihnen Nilson ganz analoge Beobachtungen gemacht haben.

Aus diesem Grunde wesentlich haben auch die ersteren Mohrs Methode verworfen. Demgegenüber möchte ich aber doch bemerken, dass mir gerade dieser Grund dies nicht zu rechtfertigen scheint, denn es wäre

doch ein Leichtes gewesen, die Oxydation beim Trocknen zu verhindern.

Für den Goochtiegel, meinten Friedheim und Michaelis, seien „die Verhältnisse für eine Oxydation nicht günstig", weil nicht die feine Verteilung und die große Oberfläche wie beim Mohrschen Versuch vorliege, und das Arsentrisulfid sei auch „in demselben meistens schon nach dem ersten Trocknen gewichtskonstant".

Dem hat sich auch Baumann angeschlossen, und deshalb ebenfalls im Luftbad getrocknet.[18])

Ich kann nun aber nicht recht einsehen, warum dagegen bei meinen Versuchen, wo es sich doch auch um kompakte Stücke, die am Boden des Goochtiegels lagen, handelte, die Verhältnisse gerade ungünstiger gelegen haben sollen. Vielmehr halte ich das Trocknen im Luftbad unter diesen Umständen für unbedingt fehlerhaft.

Denn wie auch immer die Verhältnisse liegen mögen, der Umstand, dass bei dieser Temperatur überhaupt eine Oxydation an der Luft möglich ist, genügt nach meinem Dafürhalten diese Art des Trocknens zu verwerfen.

Wenn ich bei den vorhergehenden Versuchen trotzdem schliesslich Gewichtskonstanz erhielt, so führe ich das darauf zurück, dass das Arsentrisulfid oberflächlich schliesslich derart mit Kriställchen von arseniger Säure besetzt war, dass eine nennenswerte Weiteroxydation nicht mehr eintrat.

Alle folgenden Niederschläge wurden aber fortan im Kohlensäurestrom getrocknet.

Und zwar geschah diess derart, dass die zu trocknenden Tiegel in einem mit doppelt durchbohrten Uhrglas bedeckten Becherglas auf einem Drahtnetz stehend untergebracht wurden; auf dem Boden des Becherglases mündete ein von oben hereinreichendes Glasrohr, aus dem

---

[18]) Für Baumann waren die Umstände vielleicht insoferne noch etwas günstiger, als er Siebröhrchen benützte. Aber auch in einem offenen Siebröhrchen (und offen muss es doch wohl getrocknet werden!) dürften die Verhältnisse nicht so wesentlich anders liegen, als im Goochtiegel.

in mässigem Strom getrocknete Kohlensäure ausströmte. Das Becherglas selbst stand im Luftbad im Thermostaten.

Um vor dem Wägen die letzten Reste von Kohlensäure entfernen und durch Luft ersetzen zu können, brachte ich die Tiegel in einen Vakuumexsikator, den ich dreimal abwechselnd evakuierte und wieder mit Luft füllte.

Bevor ich nun mich abermals dem Chlorgehalt der Niederschläge zuwandte, schien es mir an der Zeit, nach so mannigfachen Aenderungen, und wie ich sagen darf, Verbesserungen der Arbeitsweise gegenüber der Baumannschen, zu ihrer Fundierung eine Versuchsreihe anzulegen, um zu konstatieren, ob neuerliche Abweichungen nötig seien, oder ob ich bei völlig gleichem Vorgehen aus der gleichen Salzsäurekonzentration (6fach normal) gleichmässige Werte erhalten könne.

Vers.-Nr.	Einwage	Arsentrisulfid		Differenz
		berechnet:	gefunden:	in mg
30.	0,3300	0,4103	0,4110	+ 0,7
31.	0,3300	0,4103	0,4131	+ 2,8
32.	0,3300	0,4103	0,4142	+ 3,9
33.	0,3300	0,4103	0,4154	+ 5,1
34.	0,3300	0,4103	0,4129	+ 2,6
35.	0,3300	0,4103	0,4116	+ 1,3
36.	0,3300	0,4103	0,4145	+ 4,2
37.	0,3300	0,4103	0,4144	+ 4,1
38.	0,3300	0,4103	0,4132	+ 2,9
39.	0,3300	0,4103	0,4112	+ 0,9

Das einzig Feststehende der Reihe ist, dass die Werte stets über den theoretischen liegen. Sonst sind sie trotz Ausschaltung der beschriebenen Fehlerquellen um nichts gleichmässiger geworden, den einigen höheren Resultaten stehen wieder um so niedrigere gegenüber, ohne dass der Verlauf der Versuche Anhaltspunkte darüber ergeben hätte, dass eine wahrnehmbare Verschiedenheit obwalte oder ein noch unbekannter Fehler die Methode beeinflusse.

Damit war also die Hoffnung, bei höheren Salz-

säurekonzentrationen mit der Trisulfidbestimmung gute Resultate zu erhalten, geschwunden. Denn abgesehen von dem unmotivierten Schwanken der Werte, gab es ja auch kein generelles Mittel mehr — wie es Baumann im heissen Alkohol gefunden zu haben glaubte —, das stets auftretende „Plus" zu beseitigen, die Resultate zu rektifizieren.

Wohl aber war es nach wie vor wissenswert, wie diese Plusdifferenzen erzeugt wurden, und vor allem, in welchem Verhältnis sie zu den Salzsäurekonzentrationen standen. Zu gleicher Zeit konnten auch Erfahrungen darüber gesammelt werden, ob tatsächlich die niedrigeren Salzsäurekonzentrationen (wie schon Leher und Baumann angedeutet haben) für die Fällung günstiger seien.

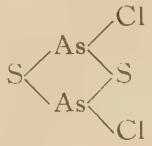
Hier sei es mir zunächst erlaubt, meine bisherigen auf Chlor untersuchten Niederschläge in ihren Resultaten zusammengefasst aufzuführen.

Vers.-No.	Differenz	Chlorgehalt
18.	+ 1,6 mg	9,0 mg
19.	+ 2,0 „	9,0 „
20.	+ 2,6 „	6,9 „
21.	+ 1,2 „	7,2 „
26.	+ 2,1 „	7,5 „
27.	+ 1,1 „	7,0 „

Irgend ein zahlenmässiges Verhältnis zwischen Resultaten und Chlorgehalt ist also nicht zu erkennen. Dies ist merkwürdig, da man doch unbedingt annehmen muss, dass das Chlor im Niederschlag chemisch gebunden ist, denn sonst wäre nicht einzusehen, warum es durch Waschen mit Wasser nicht zu beseitigen und auch nicht eine Spur davon im Waschwasser aufzufinden sei, und warum es auch beim Trocknen nicht flüchtig ging.

Will man nicht annehmen, dass einer der drei in Betracht kommenden Körper seine Wertigkeit ändert, sondern bleibt man bei der Dreiwertigkeit des Arsens, der Zweiwertigkeit des Schwefels und der Einwertigkeit des Chlors, so kann nur der Fall eintreten, dass Chlor

einen Teil des Schwefels im Niederschlag ersetzt, etwa nach der Formel:



dann könnte also der Chlorgehalt nur mit dem halben Gewicht in Erscheinung treten, da Schwefel und Chlor annähernd dasselbe Atomgewicht haben, je ein Atom Schwefel aber durch zwei Atome Chlor ersetzt werden muss. Es müsste also das Plus die Hälfte des Gewichts des Chlorgehaltes ausmachen. Das ist aber aus obigen Versuchen sicher nicht zu erkennen.

Die Annahme dagegen, dass etwa ein kleiner Teil des Arsens in fünfwertige Form übergegangen sein und so Chlor angelagert haben könnte, ist wohl recht wenig wahrscheinlich; dagegen spricht auch, dass ich im Pentasulfid ebenfalls Chlor gefunden habe, dass also da eine Substitution erfolgt sein muss.

Schliesslich könnte man noch einwenden, da Arsen- und Chlorgehalt des Niederschlags bekannt seien, brauche man ja nur den Schwefelgehalt des Niederschlags festzustellen, um Aufklärung zu bekommen.

Dagegen ist zu erwidern, dass man einen Aufschluss darüber, wie das Chlor gebunden sein kann, dadurch auch nur dann bekäme, wenn alle Moleküle des Niederschlags eine gleichartige Umsetzung erfahren hätten, also ein homogener Körper vorliege. Bei der im Verhältnis zum Gesamtgewicht aber sehr geringen Chlormenge ist mit Sicherheit anzunehmen, dass nur ein ganz kleiner Teil der Trisulfidmoleküle das Chlor festhält.

Trotzdem würde man wenigstens konstatieren können, ob die dem Chlor entsprechende Schwefelmenge tatsächlich im Niederschlag fehlt.

Ich habe aber von Schwefelbestimmungen völlig abgesehen, weil es meines Wissens bis jetzt keine Schwefelbestimmungsmethode, d. h. vor allem keine Schwefel-

säurebestimmungsmethode gibt, die ganz sichere Werte bis auf Bruchteile von Milligrammen — auf die es hier gerade ankommt — verbürgt.

Ueber die Art der Bindung dieses Chlorgehaltes kann ich also gegenwärtig keinen Aufschluss geben. Wohl aber konnte ich in der bereits angedeuteten Weise über die Fragen weitere Erfahrungen sammeln, die für den Analytiker im Vordergrund des Interesses stehen: die Menge und ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen.

Vers.-No.	Einwage	Arsentrisulfid		Diff.	Salzsäure-Konz.	Chlorgehalt
		berechnet	gefunden	i. mg	i. Norm.	i. mg
40.	0,3300	0,4103	0,4146	+ 4,3	6	7,7
41.	0,3300	0.4103	0,4145	+ 4,2	6	9,1
42.	0,3300	0,4103	0,4133	+ 3,0	6	7,8
43.	0,3300	0,4103	0,4128	+ 2,5	6	8,4
44.	0,3300	0,4103	0,4152	+ 4,9	7	6,2
45.	0,3300	0,4103	0,4167	+ 6,4	8	11,8
46.	0,3300	0,4103	0,4213	+11,0	9	17,1
47.	0,3300	0,4103	0,4197	+ 9,4	10	17,6
48.	0,3300	0,4103	0,4101	— 0,2	1	0,5
49.	0,3300	0,4103	0,4097	— 0,6	1/10	0,8
50.	0,3300	0,4103	0,4114	+ 1,1	1/100	0,4
51.	0,3300	0,4103	0,4136	+ 3,3	1/1000	0,6

Zu dieser Versuchsreihe ist folgendes auszuführen:

1. Die Chlorgehalte in den aus sechsfach normaler Salzsäure erhaltenen Niederschlägen entsprechen den früheren, und schwanken zwischen 7 und 9 mg. In der Tat ergibt das Mittel zwischen sämtlichen zehn Versuchen bei dieser Konzentration genau 8 mg Chlor. Ein festes Zahlenverhältnis ist auch hier, ebenso wie bei den anderen Werten der Serie zwischen den Plusdifferenzen und dem Chlorgehalt nicht zu erkennen.

2. Mit noch weiter steigenden Salzsäurekonzentrationen nehmen die Plusdifferenzen der Niederschläge und die Chlorgehalte relativ bedeutend zu. (Der einzige in dieser Hinsicht aus der Serie herausfallende Wert unter 44 kommt gegenüber der Deutlichkeit mit der die Tendenz aus den übrigen hervorgeht, nicht in Betracht.) Jedenfalls handelt es sich um eine Massenwirkung. Die Konzentrations-

reihe Baumanns wird also hiedurch im wesentlichen bestätigt.

3. Bei zehnfach normaler Salzsäure ist die Reihe praktisch zu Ende, da hiebei bereits bei gewöhnlicher Temperatur Verflüchtigung von Arsentrichlorid auftritt, wie die am bedeckenden Uhrglas usw. entstehenden Beschläge beweisen; daher auch der Wert 47 schon wieder niedriger ist, als der vorhergehende.

Aber auch schon bei neunfach normaler Salzsäure ist geringe Verflüchtigung wahrzunehmen.[19])

Merkwürdig ist auch das verhältnismässig nahe Beieinanderliegen der Chlorgehalte für neun- und zehnfach normal; man könnte auch hier an eine Grenze glauben. (s. Pentasulfid!)

4. Bei den niederen Salzsäurekonzentrationen sind die Chlorgehalte ganz bedeutend geringer, so dass sie — wie bei diesen niederen Grössen vielleicht zulässig ist — zur Hälfte als „Plus" dem Niederschlag angerechnet, nur wenig mehr ausmachen. Zwischen einfach normal und $n/_{1000}$ ist keine Aenderung im Chlorgehalt mehr zu erkennen.

Um so merkwürdiger ist, dass die Resultate mit dem Fallen der Konzentration hier wieder ansteigen.

5. Interessant ist auch, dass die Niederschläge mit zunehmender Salzsäurekonzentration heller, umgekehrt dunkler und röter werden. Zwischen einem Niederschlag aus achtfach normaler Salzsäure (schwefelgelb), und einem aus einfach normaler Salzsäure (orangegelb) gefällten, ist der Unterschied so stark, dass sie der unvoreingenommene Beobachter für verschiedene Körper hält.[20])

Selbst zwischen den Niederschlägen aus einfach normal bis $n/_{1000}$ Salzsäure ist der Farbenunterschied noch so deutlich, dass diese vier Niederschläge auch von jeder

[19]) Dies deckt sich mit Baumanns Angaben.

[20]) Baumann hat bei seinen „sulfhydrathaltigen" Niederschlägen eine analoge Beobachtung gemacht.

anderen Person mühelos nach der Nuance, und damit nach der Konzentration geordnet werden konnten.[21])

Es muss auffallen, dass sich also die Farbe mit fallender Säurekonzentration immer mehr der „roten Modifikation des Arsentrisulfids" nähert, die H. Winter[22]) durch Eindampfen zur Trockne oder Ausfrieren einer kolloidalen Arsentrisulfidlösung erhalten hat.

6. Sowohl in bezug auf das Gewicht des Arsentrisulfidniederschlags, als auch auf Chlorgehalt erscheint die Fällung aus einfach normaler Salzsäure weitaus am günstigsten. Doch kann aus dem einen Wert natürlich nicht mit Sicherheit geschlossen werden. (Weitere Versuche siehe später.)

Es deckt sich dies aber mit den Angaben von Baumann in gewissem Grade, der auch bei einfach normal die relativ besten Werte erhalten hat. (Seite 57.) Doch hat er dabei immer noch — im Gegensatz zu mir — ein „Plus" von einem mg bekommen, das auch bis $n/_{1000}$ blieb, eher noch zunahm.

Der Gesamteindruck aber, den ich aus der Reihe bekam, war der, dass die eigentliche und hauptsächliche Komplikation an der vorliegenden Methode der Salzsäure zuzuschreiben war, und dass meine ganze sonstige Arbeitsweise vielleicht ganz gute Werte geliefert hätte.

Es wurde mir deshalb der Gedanke nahegebracht, dass die Anwendung einer anderen Säure, deren Anion weniger Neigung zeigen würde in den Niederschlag zu gehen, den Ausweg bedeuten könne. In dieser Hinsicht war nun von der Schwefelsäure, die auch sonst am geeignetsten erschien, die Salzsäure zu ersetzen, etwas zu erwarten.

Ich versuchte also Fällungen aus schwefelsaurer Lösung.

---

[21]) So entspricht z. B. in Raddes internationaler Farbenskala: Der aus einfach normaler Salzsäure gefällte Niederschlag dem Farbenton zwischen Gamme 6,r und 7,r; der aus 10tel normaler Salzsäure Gamme 6,r; der aus 100tel normaler Gamme 6,q; der aus 1000tel normaler Gamme 6,p.

[22]) Zt. anorg. Ch. 43. 228.

Ich liess alle anderen Bedingungen zunächst streng unverändert, und wich nur insoferne ab, als ich eben reinste Schwefelsäure zum Ansäuern benützte, und zwar wieder so viel, dass die Lösung dafür sechsfach normal wurde. (Erwähnt mag noch werden, dass ich hier die Schwefelsäure natürlich besonders sorgfältig mit Wasser wegwusch.)

Da zeigte sich nun tatsächlich, dass alle anderen von mir eingehaltenen Bedingungen sehr wohl geeignet waren, gleichmässige Werte zu liefern, sobald nur der Grund aller Unsicherheit, die Salzsäure ausgeschaltet war, denn die Fällungen aus schwefelsaurer Lösung brachten die gesuchte Gleichmässigkeit der Resultate.

Vers.-No.	Einwage	Arsentrisulfid		Differenz
		berechnet:	gefunden:	in mg
52.	0,3300	0,4103	0,4100	— 0,3
53.	0,3300	0,4103	0,4099	— 0,4
54.	0,3300	0,4103	0,4099	— 0,4
55.	0,3300	0,4103	0,4099	— 0,4
56.	0,3300	0,4103	0,4099	— 0,4
57.	0,3300	0,4103	0,4098	— 0,5
58.	0,3300	0,4103	0,4099	— 0,4
59.	0,3300	0,4103	0,4098	— 0,5
60.	0,3300	0,4103	0,4099	— 0,4
61.	0,3300	0,4103	0,4101	— 0,2
62.	0,3300	0,4103	0,4097	— 0,6
63.	0,3300	0,4103	0,4099	— 0,4
64.	0,3300	0,4103	0,4099	— 0,4

Dabei waren Filtrate und Waschwässer ebenso tadellos wie früher, und die Einleitungsdauer konnte auf eine halbe Stunde herabgesetzt werden, ohne dass einmal unvollständige Fällung aufgetreten wäre.

Auch analog den Chloruntersuchungen durchgeführte Prüfungen darauf, ob ein Schwefelsäure-Anion im Niederschlag zurückgehalten war, verliefen, wie zu erwarten war, vollkommen negativ.

(Die diesbezüglichen Versuche erscheinen, nachdem

sie ein negatives Resultat ergaben, auf jeden Fall einwandfrei; hätte ich Schwefelsäure gefunden, dann hätte man vielleicht einwenden können, sie sei durch Oxydation in der alkalischen Lösung entstanden.)

Die Gleichmässigkeit der Werte obiger Serie ist übrigens noch höher anzuschlagen, wenn ich bemerke, dass ich bei den Versuchen des zweiten und dritten Drittels der Reihe noch in anderer Beziehung Beobachtungen anstellte.

Ich hatte nämlich unter dem Mikroskop auch dann noch Kriställchen von arseniger Säure in den Sulfidniederschlägen entdeckt (wenn natürlich auch ganz ungleich weniger als früher!), als ich bereits in Kohlensäure trocknete. Da eine Oxydation ausgeschlossen war, konnte es sich nur mehr um eine Hydrolyse im feucht erhitzten Niederschlag handeln, entsprechend der Gleichung:

$$As_2S_3 + 3\ H_2O = As_2O_3 + 3\ H_2S.$$

Die angedeuteten Beobachtungen zielten nun dahin, diese Hydrolyse möglichst dadurch zu verhindern, dass ich das Wasser, so gut es ging, aus dem Niederschlag verdrängte. Dies versuchte ich mit Aceton zu erreichen, da ich die Beobachtung gemacht hatte, dass dasselbe im Gegensatz zum Alkohol ganz ausserordentlich schnell filtrierte und so, da seine Lösefähigkeit für Arsentrisulfid ungefähr der des Alkohols entsprach, kaum Gelegenheit hatte, merkbare Verluste zu bedingen.

Leider ging aber das Aceton gerne trüb durchs Filter. Als ich aber zu einer Mischung von Alkohol und Aceton (1 : 2) griff, die fast ebenso rasch filtrierte, wurde dies verhindert.

Wenn ich dieses Hilfsmittel doch wieder verliess, und zum direkten Trocknen der wasserfeuchten Niederschläge zurückkehrte, so hat es seinen Grund darin, dass eine mikroskopische Untersuchung der mit Aceton-Alkohol gewaschenen Niederschläge zeigte, dass sie ebenfalls noch Kriställchen enthielten; wahrscheinlich war eben das Wasser durch ein kurzes Behandeln mit dieser Mischung

doch nur recht unvollkommen zu verdrängen, denn der Unterschied zwischen der Häufigkeit der Kriställchen im einen und anderen Fall schien mir nicht entscheidend. Und da an den Resultaten gar kein Unterschied zu bemerken war, habe ich die einfachere Arbeitsweise vorgezogen.

Eine gewisse „Vortrocknung" erreichte ich übrigens in der Folge dadurch, dass ich nach dem Auswaschen mit Wasser noch einige Minuten auf der Pumpe absaugte, d. h. Luft durch den Niederschlag ziehen liess.

Eine geringfügige Hydrolyse bleibt also bei meiner Arbeit bestehen; und in der Tat zeigten alle meine Arsentrisulfidniederschläge die ich untersuchte, noch ein geringes Auftreten von Kriställchen. Dadurch dürfte wohl auch die entschiedene Neigung der Methode, um einige Zehntel mg zu niedrige Werte zu liefern hauptsächlich zu erklären sein.

Indes ist es mir auch in dieser Hinsicht noch gelungen eine kleine Verbesserung anzubringen, als ich nach den Erfahrungen bei meiner Pentasulfidarbeit, die Sache noch einmal aufgriff.

Ich hatte dort, wie ich vorweg nehmen muss, die Erfahrung gemacht, dass Schwefel bei Atmosphärendruck schon in der Nähe seines Schmelzpunktes, und zwar schon unter 114,5 Grad, bei etwa 90 Grad nachweisbar zu verdampfen beginnt.

Nun zeigte sich, dass bei 85 Grad zur Konstanz getrocknete Trisulfidniederschläge beim Erhitzen auf 110 bis 115 Grad nochmals um zirka 0,2—0,3 mg abnahmen. Es war also naheliegend, anzunehmen, dass diese Niederschläge eine geringe Verunreinigung in Form von Schwefel enthielten, die bei dauerndem Erhitzen auf 110 bis 115 Grad verdampft. Wirklich konnte auch aus bei 85 Grad getrockneten Niederschlägen mit Schwefelkohlenstoff ein fast gleicher Betrag extrahiert werden. Das besagt also, dass ich mir durch das Trocknen bei 110 bis 115 Grad das Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff ersparen konnte.

Trotzdem trockne ich jetzt bei 85 Grad und extrahiere diesen Niederschlag auch nicht mehr!

Ich benütze vielmehr die geringe Schwefelmenge absichtlich, um eine Kompensation im kleinsten Massstabe herbeizuführen.

Denn wenn eine Methode, wie oben ausgeführt und durch zahlreiche Versuche belegt ist, tatsächlich eine stehende Neigung hat etwas zu niedrige Werte zu liefern, so kann ich nicht einsehen, warum man nicht davon Gebrauch machen sollte, dass dieser kleine Fehler durch einen anderen noch etwas kleineren zum Teil Wett gemacht, und die Resultate so den theoretischen Werten näher gebracht werden können. Zumal wenn die Kompensation sich bewusstermassen und nachweisbar nur in den Grenzen weniger Zehntel mg bewegt.

Ich glaube daher deshalb nicht dem Vorwurf ungenauer Arbeitsweise zu begegnen.

Zu dem Gesagten führe ich noch ein Versuchspaar an:

Vers.-No.	Einwage	Arsentrisulfid berechnet:	gefunden:	Diff. I in mg	Diff. II in mg
238.	0,3300	0,4103	0,4100	— 0,3	— 0,5
239.	0,3300	0,4103	0,4102	— 0,1	— 0,3

Die Differenz II bezeichnet also den Wert der nach dem Weitertrocknen der bei 85 Grad konstanten Niederschläge, bei 110—115 Grad auftrat, und nun wieder konstant blieb.

Nachdem ich so in der Fällung aus schwefelsaurer Lösung eine Arbeitsweise gefunden hatte, die alle die mit der Verwendung von Salzsäure verknüpften Unsicherheiten ausschaltet, und Werte verbürgt, die wohl auch dem kritischeren Analytiker in bezug auf Genauigkeit genügen, bestand kein eigentlich zwingender Grund mehr, abermals auf die Fällungen aus salzsaurer Lösung zurückzugreifen. Ich tat dies aber dennoch, da ich mich überzeugen wollte, ob die relativ meistversprechende Fällung aus einfach normaler Salzsäure nicht doch brauchbare Werte liefere.

Ich stelle die diesbezüglichen Versuche zusammen:[23])

Vers.-No.	Einwage	Arsentrisulfid berechnet:	gefunden:	Differenz in mg
240.	0,3300	0,4103	0,4101	— 0,2
241.	0,3300	0,4103	0,4104	+ 0,1
242.	0,3300	0,4103	0,4105	+ 0,2
243.	0,3300	0,4103	0,4099	— 0,4
244.	0,3300	0,4103	0,4098	— 0,5
245.	0,3300	0,4103	0,4100	— 0,3

Die Resultate weichen also von den aus der schwefelsauren Lösung erhaltenen nicht sehr ab, wenn sie auch etwas weniger konstant scheinen und die Differenzen (in Anbetracht der Temperatur von 85 Grad zum Trocknen!) vielleicht etwas grösser sind.

Immerhin ist diese Konzentration, wie man sieht, allen anderen für Salzsäure verwendeten, weit überlegen und zeigt wenigstens e i n e Möglichkeit, um auch aus salzsaurer Lösung brauchbare Werte zu erzielen.

Allzugrosse Bedeutung lege ich aber dieser Methode nicht bei, denn man wird gewöhnlich da, wo es sich bei Arsenbestimmungen um eine vorausgehende T r e n n u n g handelt (und das sind doch wohl weitaus die meisten Fälle), das Arsentrisulfid aus salzsauren Lösungen erhalten, deren Konzentrationen viel höher sind, also als einen Niederschlag, der nach den Ergebnissen dieser Arbeit zur direkten Wägung sicher ungeeignet ist. Entschliesst man sich aber schon zu einer nochmaligen Fällung, so empfehle ich entschieden die aus der schwefelsauren Lösung.

Ich fasse endlich die Arbeitsbedingungen, wie sie das Endergebnis meiner vorstehenden Erfahrungen sind, zusammen zu folgenden

A n g a b e n ü b e r A u s f ü h r u n g d e r F ä l l u n g d e s A r s e n s a l s T r i s u l f i d.

Die zur quantitativen Bestimmung des Arsens als Trisulfid benützte Lösung, in der das Arsen natürlich in

---

[23]) Das Trocknen geschah hier ebenfalls bei 85 Grad!

dreiwertiger Form vorliegen, und die keine oxydierende Substanz enthalten soll, wird für Schwefelsäure zirka sechsfach normal gemacht [24]) und eine halbe Stunde lang Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur mässig rasch eingeleitet.[25]) Man lässt den Niederschlag (um dekantieren zu können), zirka 10 Minuten stehen und bringt ihn dann auf das Filter des Goochtiegels. Was am Becherglas und Einleitungsrohr vom Niederschlag haften bleibt, ist durch zweckentsprechende Verwendung einer Federfahne leicht zu entfernen. Das Auswaschen geschieht mit kaltem Wasser, und zwar bis zum völligen Verschwinden der Schwefelsäurereaktion im Filtrat. Dann saugt man noch einige Minuten Luft durch den Niederschlag, bis er starke Risse bekommt. Hierauf trocknet man in mässigem, getrocknetem Kohlensäurestrom (der eventuell vorher in Wasser gewaschen ist! Siehe bei Pentasulfid!) bei 85 Grad zwei Stunden lang und wägt, nachdem man die letzten Reste der Kohlensäure (s. Seite 38) im Vakuumexsikator entfernt hat. Das Trocknen wird bis zur Konstanz wiederholt, die mit dem zweiten Trocknen in der Regel schon eingetreten ist.

Hat man Veranlassung, aus salzsaurer Lösung zu

---

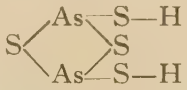
[24]) Ich bin mir wohl bewusst, dass es wünschenswert erschiene, statt einer bestimmten Säurekonzentration Konzentrationsgrenzen anzugeben, und dass auch noch Versuche über die Empfindlichkeit der Methode, also über die Arsenkonzentration ausstehen. Wenn ich hierauf nicht eingegangen bin, so ist der Grund dafür, dass ich nach den Erfolgen bei den Fällungen aus schwefelsaurer Lösung mich zunächst dem Pentasulfid zugewendet habe, da ich damit das Schwierigste dieser Aufgabe, die Ausmittelung einer Arbeitsweise, die zu guten Resultaten führt, gelöst hatte. Die Pentasulfidarbeit erforderte aber, wie sich zeigen wird, unerwartet einen derartigen Aufwand an Mühe und Zeit, dass ich nach ihrer Erledigung, schon im Hinblick auf Zweck und Umfang der Gesamtarbeit, nicht mehr für geboten erachtete, über meine Bestimmung des Arsens als Trisulfid etwa noch derartige Versuchsreihen anzulegen, wie sie Baumann für die Fällung aus salzsaurer Lösung geliefert hat; damit soll aber keineswegs in Abrede gestellt werden, dass dies noch nötig sein wird.

[25]) Ein halber Liter pro Minute genügt! S. auch beim Pentasulfid.

fällen, so muss die Lösung für Salzsäure einfach normal sein. Die Arbeitsweise bleibt sonst völlig analog.

Das „Sulfhydrat".

Die Hypothese vom Sulfhydrat besagt wesentlich folgendes: Bei der Fällung der Arsensulfide mit Schwefelwasserstoff wird vom Sulfid Schwefelwasserstoff hartnäckig zurückgehalten. Er lässt sich durch Waschen nicht, durch Trocknen nur zum Teil entfernen, und bedingt im Niederschlag einen Schwefelüberschuss, der sich auch durch siedenden Schwefelkohlenstoff nicht ausziehen lässt, also gebunden sein muss, und zwar in der Form von Sulfhydrat, etwa wie in der Formel:



(Man kann natürlich durch „Aufrichten" der Schwefelbindungen oder durch Annahme grösserer Molekularkomplexe die verschiedensten Formeln ableiten, wie sie eben gerade gebraucht werden!)

Diese Hypothese ist schon über 30 Jahre alt, und zieht sich seitdem durch die ganze Literatur über Sulfidbestimmungen des Arsens, da und dort wieder auftauchend.

Die ersten, die sie für das Trisulfid aufgestellt haben, dürften S. Lindner und H. Picton[26]) sein, für das Pentasulfid Nilson.[27])

Ihr haben sich angeschlossen: Friedheim und Michaelis, Leher, Baumann, und zwar alle im Hinblick auf das Trisulfid.

Sie ist natürlich nicht gleich in der oben zusammengefassten Form aufgetreten, diese verdankt sie wesentlich Friedheim und Michaelis.

Vom analytischen Standpunkt aus hat man das Sulfhydrat einfach als unangenehme Tatsache hingenommen,

---

[26]) Chem. Soc. Journ. **61**, 114.

[27]) Journ. pr. Ch. **14**, 148 und 150.

oder deshalb andere Bestimmungsmethoden vorgeschlagen, oder es (wie Baumann mit dem heissen Alkohol) zu beseitigen gesucht.

Seine Annahme für das Pentasulfid, die Nilsonsche Angabe, hat Widerspruch gefunden, bei Le Roy Will. McCay,[28]) in dem Aufsatz „Ueber Natriumsulfarseniat".

McCay fand zunächst, dass sich beim schwachen Ansäuern das Sulfarseniat mit Salzsäure, nicht wie Nilson angibt, nach der Gleichung zersetzt:

$$2\ Na_3As\ S_4 + 6\ HCl = 6\ NaCl + 2\ H_3As\ S_4$$

sondern genau nach:

$$2\ Na_3As\ S_4 + 6\ HCl = 6\ NaCl + As_2\ S_5 + 3\ H_2\ S$$

Er hat sich „vergeblich bemüht" nach Nilsons Angaben freie Sulfarsensäure zu erhalten und sein Arsenpentasulfidniederschlag „ist gewiss kein Sulfhydrat", denn

1. fand er kein zu hohes Gewicht,
2. konnte beim Trocknen kein Entweichen von Schwefelwasserstoff beobachtet werden,
3. wurde der bei der Zersetzung des Sulfarseniates gebildete Schwefelwasserstoff aufgefangen und bestimmt und nur eine geringe Abweichung von der Theorie gefunden.

Zu 2. hat McCay Arsenpentasulfid in einem Stickstoffstrom auf 110 Grad erhitzt und diesen dann durch alkalische Bleilösung geleitet. „Die Lösung blieb fast ganz farblos."

(Die ganz geringfügige Trübung, die auftrat, ist nach meinen Erfahrungen beim Pentasulfid höchst wahrscheinlich durch verdampften Schwefel zu erklären.)

Die Annahme des Sulfhydrats für das Trisulfid aber ist bis heute nicht angefochten worden, wenn sie auch durch die Nachschrift zu Baumanns Arbeit bereits stark erschüttert wurde.

Der Zweck dieser Zeilen ist es nun, dies zu tun. Und ich hoffe, dass man nach Prüfung der Gegengründe mir in der Tat das Recht zuerkennen wird, die Sulfhydrat-

[28]) Zt. anal. Ch. **34**. 725 bis 30.

hypothese und was mit ihr zusammenhängt, als einen Irrtum zu bezeichnen.

Dazu führe ich nachstehendes auf:

1. Es ist schon von Leher und Baumann gefunden worden, dass mit steigender Salzsäurekonzentration die Trisulfidniederschläge höhere Resultate liefern; ich konnte weiter nachweisen, dass dazu ein zunehmender Chlorgehalt parallel geht.

Es bedarf wohl keiner weiteren Begründung, dass es ungleich wahrscheinlicher und naturgemässer ist, dass die Chlorgehalte mit der Salzsäurekonzentration höher werden, als dass dies bei Sulfhydraten der Fall ist.

Dass die Chlorgehalte Plusdifferenzen erzeugen müssen, ist kaum zu bestreiten. Dass aber neben ihnen noch Sulfhydrat vorhanden sei, ist nicht anzunehmen, da die Chlorgehalte für sich schon bei den höheren Konzentrationen stets erheblicher sind, als die Plusdifferenzen, und wird noch unwahrscheinlicher dadurch, dass

2. Niederschläge aus schwefelsaurer Lösung gefällt, wie 15 übereinstimmende Versuche beweisen, gute, etwas unter den theoretischen liegende Werte ergaben, also kein Sulfhydrat enthalten haben.

Wäre aber das Zurückhalten von Schwefelwasserstoff eine spezifische Eigenschaft des Arsentrisulfidniederschlags, so könnte man nicht einsehen, warum dies in schwefelsaurer Lösung nicht ebenso erfolgen sollte.

Wohl aber ist zu erkennen, dass das Anion der Schwefelsäure ganz andere Eigenschaften hat, als das der Salzsäure, also durchaus nicht auch in den Niederschlag zu gehen braucht.

3. Ein Hauptbeweis, den Friedheim und Michaelis anführen, ist der, dass sie sowohl einen noch nicht getrockneten als auch einen schon getrockneten Niederschlag im Luftstrom bei 100—103 Grad erhitzten und den dabei übergegangenen Schwefelwasserstoff in Brom in Bromkalium gelöst auffingen, und als Schwefelsäure bestimmten, und im ersten Fall mehr, im zweiten weniger Schwefel auf diese Weise fanden.

Dieser Versuch ist fehlerhaft. Denn:

a) Wenn man selbst gefunden hat (anlässlich der Kritik der Mohrschen Bestimmung! l. c.), dass Arsentrisulfid bei 105—110 Grad an der Luft sich oxydiert und ständig abnimmt, so darf man nicht bei einer so nahe dabei liegenden Temperatur wie 100—103 Grad ist, Arsentrisulfid in einem Luftstrom (der doch sicher noch intensiver wirkt, als die ruhende Atmosphäre!) erhitzen.

(Sondern dies muss in einem indifferenten Gas wie es Mc Cay beim Arsenpentasulfid richtig tat, geschehen.)

b) Wenn man dabei Schwefelwasserstoff nachweisen will, so ist es nicht beweisend, wenn man Brom-Bromkalium vorlegt, und darin Schwefelsäure findet, da nicht nur Schwefelwasserstoffgas zu Schwefelsäure oxydiert wird.

Mit anderen Worten: Was Friedheim und Michaelis in der Vorlage als Schwefelsäure bestimmten, stammte von nichts anderem als von Schwefeldioxyd.[29])

Ich habe ausserdem hiezu noch selbst einen Versuch gemacht. (No. 65.)

Einen aus achtfach normaler Salzsäure gefällten Niederschlag, der nach dem Trocknen noch ein Plus von 6,7 mg aufwies, brachte ich in einem Porzellanschiffchen in eine Verbrennungsröhre und erhitzte dieselbe im Luftbad zwei Stunden auf 110—115 Grad (also noch höher als Friedheim und Michaelis!). Durch das Glasrohr leitete ich in ruhigem Strom sorgfältig gewaschenen und getrockneten Stickstoff, den ich einer Bombe entnahm. Das abziehende Gas passierte einen Kühler (um event. Spuren von Schwefeldampf zurückzuhalten) und dann eine alkalische Bleilösung.

Wären die 6,7 mg Plus wirklich Sulfhydrat gewesen, und würde sich dies beim andauernden Trocknen zum Teil zersetzen, so hätte der Schwefelwasserstoff bei dieser Versuchsanordnung sicherlich nicht übersehen werden können.

---

[29]) Ausserdem kann daneben bei dem nicht getrockneten Versuch auch noch Hydrolyse eingetreten sein!

Die Bleilösung blieb aber wasserklar!

Der zurückgewogene Niederschlag hatte nur um 0,1 mg abgenommen.

4. Der letzte Beweis endlich, der von den Anhängern der Sulfhydrathypothese beigebracht wird, ist die Bestimmung des Schwefels in den Arsenniederschlägen (Lindner und Picton, Friedheim und Michaelis), die höhere als die berechneten Werte ergäbe.

Demgegenüber haben aber ebenso andere (Classen und Ludwig, L. de Konningh, l. c.) gerade auf die Bestimmung des Schwefels im Trisulfid sogar ihre Arsenbestimmung gegründet, und nach ihren Aussagen sehr gute Resultate erhalten.

Dieser Beweis erscheint also auch nicht zwingend, sondern die gegeneinanderstehenden Behauptungen sprechen nach meinem Empfinden eher dafür, dass für die Schwefelbestimmung das zutrifft, was ich schon oben anführte, und womit ich begründete, warum ich davon Abstand nahm.

II. Teil.

Die quantitative Bestimmung des Arsens als Pentasulfid.

A. Literaturübersicht.

Der erste, der die quantitative Abscheidung des Arsens als Pentasulfid behandelt, ist

L. F. Nilson,[30]) der sich in seiner Arbeit „Ueber die Sulfüre des Arsens und deren Verbindungen" damit beschäftigt. Ich habe aus angeführten Gründen, seine hervorzuhebenden Angaben schon bei der Trisulfidliteratur aufgeführt.

Hier möchte ich nur noch darauf hinweisen, was er (14. 158.) über das Verhalten des Arsenpentasulfids bemerkt, dass nämlich „das Arsenpentasulfid zwei seiner fünf Schwefeläquivalente weniger stark gebunden hält, und demzufolge eine grosse Neigung in Trisulfid und freien Schwefel zu zerfallen zeigt".

1878 folgt:

Bunsen[31]) der im wesentlichen angibt: die Bestimmung des Arsens als Pentasulfid, das ganz frei von Trisulfid ist, gelingt, wenn man die mit Salzsäure versetzte Arsensäure-Lösung heiss erhält und sehr lange einen stets grossen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zuletzt während des Erkaltens durchstreichen, und bei mässiger Wärme einen Tag absitzen lässt, mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff auswäscht und bei 110 Grad trocknet.

---

[30]) Journ. f. prakt. Ch. **12** und **14** (1875—76).

[31]) Ann. **192**. 319—20.

Ueber die Salzsäurekonzentration konnte ich dagegen nichts finden. Bunsen gibt lediglich an, dass er die mit Chlor oxydierte alkalische Lösung seiner Sulfide zweimal mit konzentrierter Salzsäure auf die Häfte bis ein Drittel eingedampft und dann (die so erhaltene ca. 6fach normal salzsaure Lösung) „mit sehr verdünnter Salzsäure zu einer wasserhellen Lösung verdünnt".

Dies Fehlen einer genauen Konzentrationsangabe für Salzsäure ist umso auffallender, als man überall wo dieser Bunsensche Originalaufsatz später zitiert ist, besonders eingeschärft bekommt, man müsse sich genau an Bunsens Angaben halten, wenn man gute Resultate erhalten wolle.[32])

Die nächsten, die Bunsens Angaben im wesentlichen bestätigen, sind

Brauner und Tomicek.[33]) Nach ihnen wird unter sonst gleichen Umständen

1. desto mehr Arsenpentasulfid gebildet
   a) je grösser die Menge anwesender Salzsäure ist,
   b) je grösser die Menge von Schwefelwasserstoff und
   c) je niedriger die Temperatur.
2. desto mehr Arsentrisulfid:
   a) je geringer die Menge anwesender Salzsäure,
   b) je geringer die Menge von Schwefelwasserstoff,
   c) je höher die Temperatur (zwischen 0 und 100 Grad etwa!).

Das zweite Extrem (Trisulfid) sei aber viel schwerer erreichbar als das erste (Pentasulfid). Man könne aber nicht definitiv urteilen, da sich der in Frage kommende Hauptfaktor, die Schwefelwasserstoffmenge der mathematischen Behandlung entzöge.

„Zur quantitativen Bestimmung der Arsensäure als Sulfid eignet sich nur die Ueberführung in das Pentasulfid, und zwar in dem man streng (!) nach Bunsen

[32]) Erst bei Leher fand ich die Angabe einer ca. vierfach normalen Salzsäure.

[33]) Monatshefte f. Ch. 8. 607 (1885).

arbeitet, oder wenn freie Arsensäure vorliegen sollte die Lösung nach Zusatz von viel (!) Salzsäure durch viel Schwefelwasserstoff in der Wärme fällt."

Die Fällung in der Kälte wird (trotz obigem!) verworfen, „da sie viel Zeit in Anspruch nimmt und dazu unvollständig ist".

Man erhält einen durchgehenden bzw. langsam filtrierenden Niederschlag und muss Nachfällungen machen (kolloidale Modifikation von Arsenpentasulfid!).

„Das Arsenpentasulfid ist, wie Bunsen bemerkt, in Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich, aber zuweilen laufen beim Uebergiessen des fein verteilten Niederschlags mit Alkohol sehr geringe Spuren durchs Filter, wie sich durch Prüfung des eingedampften alkoholischen Filtrats nach Babo und Fresenius nachweisen lässt. Doch sind die so verloren gegangenen Spuren von Arsen stets geringer als die sonstigen unvermeidlichen Versuchsfehler."

Durch die Arbeiten von Brauner und Tomicek veranlasst hat:

Le Roy William McCay[34]) eine „vorläufige" Mitteilung ergehen lassen. Dieser amerikanische Forscher, der sich weiterhin ausserordentlich viel und mit teilweise vorzüglichen Erfolgen mit den einschlägigen Fragen beschäftigt hat, gibt hier an, dass man eine vollständige Fällung als Pentasulfid erhalte, wenn man eine stark salzsaure Lösung eines arsensauren Alkalis die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, in verschlossener Flasche eine Stunde auf lebhaft kochendem Wasserbad erhitzt.

Er ergänzt ein Jahr später diese Mitteilung[35]) dahin, dass es ihm gelungen sei, eine beim langsamen Schwefelwasserstoffeinleiten in eine angesäuerte und auf 70 Grad erhitzte Lösung eines arsensauren Alkalis entstehende Sulfoxyarsensäure nachzuweisen, zu isolieren, und zu charakterisieren.

Johannes Thiele[36]) erwähnt, dass auch ein

[34]) Zt. anal. Ch. 26. 635 (1887).
[35]) Zt. anal. Ch. 27. 632 (1888).
[36]) Ann. 265. 65 (1891).

rascher Schwefelwasserstoffstrom aus konzentrierter salzsaurer Arsensäurelösung in der Kälte ein Gemenge von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel fällt. (Widerspricht also direkt Brauner und Tomicek!)

Weiter berichtigt er eine Angabe Mayerhofers[37]), dass konzentrierte Salzsäure Arsensäure reduziere dahin, dass dies unrichtig sei.

Auch fand er, dass nicht bloss beim langsamen Schwefelwasserstoff-Einleiten eine verstärkte Reduktion eintritt, sondern auch wenn der rasche Strom verdünnt ist, z. B. mit Wasserdampf.

Im übrigen bestätigt er ebenfalls vor allem Bunsens Methode, die Fällung aus heisser Lösung. Nun folgt

Helge Bäckström[38]), der die Wägungsform Arsenpentoxyd eingeführt hat, indem er das Sulfid mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert, und in der Platinschale die mit entstandene Schwefelsäure abraucht. Er zieht diese Bestimmung auch der Pyroarseniatmethode vor, die nach ihm aus verschiedenen Gründen ungenau ist. (Seine Methode ist, wie schon früher ausgeführt, von Friedheim und Michaelis angegriffen worden.)

Im ausgesprochenen Gegensatz zu der Arbeitsweise von Bunsen, Brauner und Tomicek und Thiele steht die von

Fred Neher[39]):

Die zu fällende Lösung soll auf einen Teil Wasser mindestens 2 Teile konzentrierte Salzsäure enthalten (also ca. 8 fach normal sein!). Ein noch grösserer Ueberschuss von Salzsäure scheint die Fällung eher noch zu begünstigen. Dies ist einer Massenwirkung zuzuschreiben. Vielleicht bildet sich in so konzentrierter salzsaurer Lösung ein höheres Chlorid des Arsens, auf welches Schwefelwasserstoff leichter einwirkt:

$$As_2O_5 + 10\,HCl = 2\,AsCl_5 + 5\,H_2O$$

Dafür spricht, dass man aus solchen Lösungen eines Arseniates in starker Salzsäure Arsentrichlorid überdestil-

[37]) Ann. **158**. 325 (1871).
[38]) Zt. Anal. Ch. 31. 652 (1892).
[39]) Zt. anal. Ch. 32. 45 (1893).

lieren kann, was sich so erklären lässt, dass sich das höhere Chlorid — „wie wir der Analogie nach von Arsenpentachlorid zu erwarten haben“ — unter dem Einfluss der Hitze zersetzt. Trotzdem ist noch nicht unbedingt anzunehmen, dass das Pentachlorid durch Schwefelwasserstoff unmittelbar umgesetzt wird:

$$2\,AsCl_5 + 5\,H_2S = As_2S_5 + 10\,HCl$$

Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein Sulfochlorid: $AsCl_3S$, das mit Wasser beim Verdünnen die Mc Caysche Sulfoxyarsensäure bildet:

$$AsCl_3S + 3\,H_2O = H_3AsO_3S + 3\,HCl$$

Man muss reinen Schwefelwasserstoff eineinhalb Stunden ununterbrochen in raschem Strom einleiten; je höher die Salzsäurekonzentration, desto eher ist die Fällung beendet. Bei langsamerem Strom oder Verdünnung des Schwefelwasserstoffs bleibt sie in einer Stunde unvollständig. Das Filtrat soll immer stark nach Schwefelwasserstoff riechen.

Vor oder während der Fällung soll die Lösung nicht erwärmt werden. „Selbst die Wärme, welche sich ententwickelt, wenn man 2 Teile konzentrierte Salzsäure auf einmal zu der wässrigen Lösung eines Arseniates mischt, reicht aus um unbefriedigende Resultate zu veranlassen.“ Man muss deshalb, um beim Mischen jede merkbare Temperaturerhöhung zu vermeiden, ev. künstlich kühlen.

Eine Vernachlässigung dieser Vorsichtsmassregel führte mehrmals zu Resultaten, die um einige Milligramme zu niedrig waren.

Dies wird noch weiter belegt durch 2 Fälle, bei denen in die siedheisse Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, da sich hierbei über der Lösung an den Wänden eine gelbe Wolke von Arsentrisulfid verdichtete.

Beim Einleiten in die vorgeschriebene Lösung bleibt sie „etwa 30 Minuten klar und farblos, dann nimmt sie eine grünliche Färbung an, und trübt sich unmittelbar darauf. Anfangs bildet sich ein feinverteilter weisser Niederschlag, aber sehr bald wird er schön gelb und flockig . . . . . und lässt sich leicht abfiltrieren und aus-

waschen.“ Das letztere geschieht mit Wasser und dann — zur Beseitigung der „Spur freien Schwefels, die sich gewöhnlich mit dem Niederschlag ausscheidet“ — mehrmals mit heissem Alkohol. Schwefelkohlenstoff ist unnötig.

Filtriert wurde in Goochtiegel, getrocknet im Luftbad bei 100 Grad zur Konstanz.

Die Beleganalysen weisen die höchste dem Analytiker überhaupt erreichbare Genauigkeit auf, nämlich die Uebereinstimmung mit der Theorie oder höchstens 0,1 mg Abweichung!

Bei genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen „kann das Arsen in einer Arsensäurelösung mit grosser Leichtigkeit und Genauigkeit als Pentasulfid bestimmt werden“.

Einen sich jetzt anschliessenden Aufsatz von Mc Cay[40]) habe ich schon im Kapitel „Sulfhydrat“ herangezogen. Hier sei daraus nur noch entnommen, dass der Verfasser aus Natriumsulfarseniat mit Salzsäure gefälltes Arsenpentasulfid nach seinen Angaben exakt bestimmen konnte, in dem er es im Goochtiegel sammelte, und mit Wasser und Alkohol auswusch, und dass Arsenpentasulfid auch bei 87 Grad vollständig getrocknet werden kann.

Oskar Piloty und Alfred Stock:[41])

„Ueber eine quantitative Trennung des Arsens vom Antimon.“

Ihre Methode beruht auf der Beobachtung der Flüchtigkeit des Arsens aus stark salzsauren Lösungen mit Schwefelwasserstoff, die „vielleicht geeignet ist ein Licht zu werfen, auf die Ursachen mancher der vielen Widersprüche, die wir in der die Fällung des Arsens behandelnden Literatur finden.“ Ihre Versuche ergaben, „dass aus einer Lösung von Arsen, mag dasselbe als Tri- oder Pentoxyd vorliegen, überhaupt kein Sulfid mit Schwefelwasserstoff gefällt wird, wenn man dieselbe unter gleich-

[40]) Zt. anal. Ch. **34**. 725—30 (1895).

[41]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **30**. 2. 1655—69 (1897).

zeitigem Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff zum Kochen erhitzt," weil alles Arsen abdestilliert. Daraus ist leicht ersichtlich, „dass die Fällungen des Arsens als Tri- und Pentasulfid nur dann genau sein können, wenn die das Metall enthaltenden Lösungen nur schwach sauer sind, oder bei Gegenwart von viel Salzsäure nicht erwärmt werden. Es ist oft und bestimmt nachgewiesen worden, dass das in der salzsauren Lösung gefällte Pentasulfid reichliche Mengen Arsentrisulfid enthält, (Thiele, Brauner und Tomicek), und es steht in direktem Widerspruch mit den Angaben von Bunsen über die Fällung des Arsenpentasulfids. Unsere Beobachtung scheint diesen Widerspruch aufzuklären."

Die endgültige Bestimmung des Arsens nach der Trennung nehmen sie aber nach Bunsen vor; „die Eigenschaften des Pentasulfids sind so ausgezeichnet" (körniger Niederschlag, schnell filtrierend, leicht auswaschbar), „dass uns die Wägung des Arsens in dieser Form vor allen anderen Methoden den Vorzug zu verdienen scheint." Dabei „gibt die Fällung des Arsens in warmer schwach (!) salzsaurer Lösung als Pentasulfid, wie sie zuerst von Bunsen angewendet wurde, stets vortreffliche Resultate".

McCay[42]) ergänzt 1902 seine früheren Angaben über die „Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure", und gibt eine sehr schöne Aufklärung über die hierbei auftretenden Vorgänge. Er hat inzwischen auch die Disulfoxyarsensäure charakterisiert, und die Existenz einer Trisulfoxyarsensäure als höchst wahrscheinlich gefunden und gibt daher die betreffenden Vorgänge folgendermassen an:

A) Der Schwefelwasserstoffstrom ist rasch und das Gas stets im Ueberschuss vorhanden; die Arsensäure wird langsam aber vollständig in Sulfarsensäure bzw. Arsenpentasulfid verwandelt.

a) $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$
b) $H_3AsO_3S + H_2S = H_3AsO_2S_2 + H_2O$
c) $H_3AsO_2S_2 + H_2S = H_3AsOS_3 + H_2O$
d) $H_3AsOS_3 + H_2S = H_3AsS_4 + H_2O$
e) $2H_3AsS_4 = As_2S_5 + 3H_2S$

[42]) Zt. anorg. Ch. 29, 36—50.

B) Der Strom von Schwefelwasserstoff ist langsam oder abwechselnd, d. h. das Gas ist nicht fortwährend im Ueberschuss vorhanden: die Temperatur, der Grad der Konzentration und der Gehalt der Lösung an Salzsäure üben einen grossen Einfluss auf die relativen Mengen der hier entstehenden Produkte.

a) $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$
b) $2\,H_3AsO_3S + 3\,H_2S = As_2S_5 + 6\,H_2O$ (stufenweise verlaufend!)
c) $2\,H_3AsO_3S = 2\,H_3AsO_3 + 2S$
d) $2\,H_3AsO_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 6\,H_2O$
e) $6\,H_3AsO_2S_2 = As_2S_5 + As_2S_3 + 4S + 2\,H_3AsO_3 + 6\,H_2O$ usw.

Zur Bestimmung schlägt er nunmehr folgendes vor: In einer 250 ccm-Flasche wird in die stark salzsaure Lösung rasch Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis eine Opaleszenz entsteht, dann verkorkt (festbinden!), im Wasserbad schnell zum Kochen erhitzt und dies eine Stunde fortgesetzt. Jetzt wird 5 Minuten geschüttelt, und der zusammengeballte Niederschlag in einen Goochtiegel filtriert, das Arsenpentasulfid mit kaltem Wasser ausgewaschen, und hierauf noch „um Spuren von Schwefel zu entfernen und das Trocknen zu beschleunigen", 2- bis 3 mal mit absolutem Alkohol, worauf bei 105 bis 110 Grad getrocknet wird. Resultate sehr genau.

Eine weitere Ergänzung endlich bringt der Aufsatz, im Journ. Americ. Soc.[43]) über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Arsensäure. Er bringt nunmehr die früher beschriebenen Vorgänge in Einklang mit dem Ostwaldschen „Gesetz der Reaktionsstufen."

Er nimmt an, dass, da Arsen auch basiche Eigenschaften besitzt, in einer wässerigen Arsensäurelösung ausser den H_2AsO_4' und Wasserstoffjonen, wenn auch äusserst wenig, Hydroxyl- und H_2AsO_3'-Jonen vorhanden sind.

Wird nun die Lösung mit SH'-Jonen stets gesättigt ge-

[43]) **24**. 661—667.

halten, so treten H_2AsO_3'-Jonen mit SH'-Jonen zusammen zu nicht dissoziierter Monosulfoxyarsensäure; das gestörte Gleichgewicht führt jetzt notwendig zur Bildung neuer H_2AsO_3'-Jonen, und so zum Fortgang der Reaktion.

Um nun aber erklären zu können, wie die Reaktion die weiteren Stufen bis zur Bildung von Sulfarsensäure und dem endlichen Zerfall dieser in Pentasulfid und Schwefelwasserstoff durchläuft, muss nach Mc Cay angenommen werden, dass die zunächst gebildete Monosulfoxyarsensäure ihrerseits wieder einer anderen Dissoziation, und zwar basischer, fähig ist; Dissoziation nach dem System $H_3AsO_3S \rightleftarrows SH' + H_2AsO_3'$, wie sie zu ihrer Bildung führte, kann bei der relativ grossen SH'-Jonen-Konzentration in der Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung nicht wesentlich in Betracht kommen, wohl aber $H_3AsO_3S \rightleftarrows OH' + H_2AsO_2S'$. Jetzt können H_2AsO_2S' und SH'-Jonen zu Disulfoxyarsensäure zusammentreten, usf.

Für den Analytiker ist diese Erklärung insoferne interessant, als der Verfasser die Langsamkeit der Reaktion einerseits der geringen Konzentration der in Betracht kommenden Jonen zuschreibt, während ihre Beschleunigung durch Salzsäure andererseits daher geleitet wird, dass durch das Anwachsen des Wertes C (H') der Wert C (OH') mehr herabgesetzt wird als C (SH').

G. Thomas Morgan[44]) bemerkt zur Piloty-Stockschen Methode, man könne durch einen Chlorwasserstoffstrom allein dreiwertiges Arsen, durch einen Schwefelwasserstoff-Chlorwasserstoffstrom dann 5 fünfwertiges überdestillieren (das man natürlich auch als Arsentrisulfid erhält) und so beide Formen trennen.

1904 erschien

Lehers Dissertation. Seine Arbeit, soweit sie sich mit dem Pentasulfid beschäftigte, zeitigte in der Hauptsache folgendes:

Mit den Fällungen nach Neher hat Leher sehr schlechte Erfahrungen gemacht. Er fand, dass auch aus

[44]) Centrlbl. 1904. II. 476.

der starksauren Lösung (ca. 8—9fach normal für Salzsäure!) in der Kälte nach zweistündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff und ebenso langem Stehenlassen im verschlossenen Kolben, die Fällung nicht vollständig sei, man trübe Filtrate erhalte, und der Niederschlag überhaupt wegen seiner feinen Beschaffenheit leichter trüb durchgehe und schlechter filtriere. Er schliesst sich daher dem Urteil Brauner und Tomiceks an, dass die Fällung aus kalter Lösung sehr viel Zeit beanspruche und überdies nur unvollständig sei. Dagegen gäbe die Fällung genau nach Bunsen exakte Resultate (nach den Bedingungen seiner Arbeitsweise, s. unten!).

In bezug auf Salzsäure soll die Lösung nach ihm stark sauer sein (mindestens 30 Prozent konzentrierte Salzsäure); eine höhere Konzentration sei ohne Einfluss, wenn nicht 70 Prozent überschritten werden, da dann bei 70 Grad bereits Verflüchtigungen eintreten. Bei zu niedriger Konzentration erfolgten Reduktionen. Die Stärke des Schwefelwasserstoffes ist sehr wesentlich, da langsamer Strom auch bei höheren Salzsäurekonzentrationen die Arsensäure reduziert. Der Strom muss also rasch und ununterbrochen sein. Fällt man bei 70 Grad und ca. 4fach normaler Salzsäure, so ist in einer Stunde die Fällung beendet. Den Niederschlag mit reinem Wasser auszuwaschen, genügt nicht; da er geringe Mengen Schwefel enthält, müssen diese durch Schwefelkohlenstoff oder ebenso gut durch heissen Alkohol ausgezogen werden.

Das reine Arsenpentasulfid zerfällt beim Trocknen bei 110 Grad deutlich nachweisbar in Trisulfid und Schwefel. Die Zersetzung ist von der Dauer des Trocknens abhängig; der dabei entstandene Schwefel ist mit Schwefelkohlenstoff extrahierbar. Einen reinen Pentalsulfidniederschlag und exakte Resultate erhält man nach Gesagtem durch folgende Arbeitsweise.

Die keine reduzierende Substanz enthaltende Arsensäure-Lösung wird mit einem Drittel des Gesamtvolumens konzentrierter Salzsäure versetzt, auf 70 Grad erwärmt und eine Stunde bei gleichbleibender Temperatur und eine

Viertelstunde während des Erkaltens ein lebhafter ununterbrochener Schwefelwasser-Stoffstrom eingeleitet (zirka 300 Blasen pro Minute). Man filtrirt durch ein Siebröhrchen, wäscht gut mit Schwefelwasserstoff-Wasser, das 30% konzentrierte Salzsäure enthält, dann mit reinem Wasser, zweimal mit kaltem und zehn- bis zwölfmal mit heissem Alkohol aus, trocknet bei 110 Grad und wägt.

Juan Fages Virgili[45]) schreibt in seiner kritischen Einleitung zu seiner Abhandlung „Ueber die quantitative Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat":

„Die Wägung als Schwefelarsen gibt ziemlich genaue Resultate, wenn es sich um Verbindungen der arsenigen Säure handelt, lässt sich aber auf die Arsensäure nicht anwenden, weil der in diesem Falle entstehende Niederschlag keine konstante Zusammensetzung hat, sondern sich, da sich zahlreiche Zwischenprodukte (Mono-, Di-, Tri-Oxysulfarsen-Säure) bilden, mit den Arbeitsbedingungen wechselnde Gemenge der verschiedenen Sulfide mit Schwefel ergeben."

F. L. Usher und M. W. Travers veröffentlichen im selben Jahr[46]) einen Aufsatz über „Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure bei Gegenwart von Salzsäure" und finden, dass, während Arsentrisulfid sofort und vollständig aus salzsauren Lösungen ausfällt, die Bildung von Arsenpentasulfid aus salzsauren Arsenlösungen langsam von statten geht und je nach den Umständen auch Trisulfid und Schwefel entsteht, und zwar merkwürdiger Weise bei höheren Salzsäurekonzentrationen mehr Trisulfid, so dass sie bei etwa Neherschen Verhältnissen reines Trisulfid erhalten; im gleichen Sinne wirkt nach ihnen auch die Erhöhung der Arsenkonzentration.

Leider haben sie die Stärke des Schwefelwasserstoff-Stroms nicht variiert und stets nur bei 15 Grad eingeleitet (zirka fünf Blasen pro Sekunde, und zwar 12 Stunden

[45]) Zt. anal. Ch. 44. 492 (1905).

[46]) Journ. Chem. Soc. London 87. 1370.

lang!). Das erhaltene Sulfid wurde mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und schliesslich sechs Stunden im Soxhlet-Apparat mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, und dann „analysed by the usual methods", wie, erfährt man also nicht.

Endlich finden sie noch, dass die steigende Salzsäurekonzentration einen die Reduktion befördernden Einfluss bei Reduktion mit schwefliger Säure ausübt.

(Dass ihre Arbeit im diametralen Gegensatz zu Nehers Angaben steht, scheinen die Verfasser nicht zu wissen; wie sie überhaupt von der ganzen vorliegenden Literatur, ausgenommen Brauner und Tomicek, die zitiert werden, nichts zu kennen scheinen.)

Jannasch und Heimann,[47]) die zur Trennung des Arsens von anderen Metallen sowohl die Flüchtigkeit des Arsens im Chlorwasserstoffstrom aus salzsaurer Lösung nach Reduktion mit Hydrazinsulfat (statt Ferrosalz wie Classen-Ludwig!) benutzen, als auch die von C. Friedheim und Jacobius scharf angegriffene[48]) Trennung auf trockenem Wege („neue Metalltrennung im getrockneten Chlorwasserstoffstrom") verfechten, geben stets der Pyroarseniatmethode vor der Trisulfidmethode den Vorzug, und verwenden die Wägung als Pentasulfid überhaupt nie.

Endlich erschien 1909 im Zentralblatt, referiert nach dem französischen Original,[49]) von L. L. de Konninck, dessen Arbeit „Ueber die Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff". Schon im Jahre 1845 hätten Bouquet und Cloez bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine konzentrierte Lösung von Monokaliumarseniat ein Zwischenprodukt erhalten, zwischen dem Sulfarseniat $K_3 As S_4$ und dem gewöhnlichen Arseniat, also ein Monokaliumoxysulfarseniat $K H_2 As O_3 S$ dessen Säure $H_3 As O_3 S$ sie im freien Zustand nicht für existenzfähig gehalten haben. Zwecks Aufklärung dieser Reaktion liess der Verfasser Schwefelwasserstoff auf Arseniatlösung einwir-

[47]) Journ. f. prakt. Chem. **74**. 473 (1906) und Centrlbl. 1908 I. 410.
[48]) Zt. anal. Chem. **44**. 465 (1905).
[49]) Centrlbl. 1909 I. 1143 u. Bull. Soc. Chem. Belgique **23**. 88—94.

ken. Die Einwirkung auf eine mässigsaure Arseniatlösung geschieht nach ihm langsam; nach einiger Zeit entsteht ein dünner Niederschlag von Schwefel. Trotzdem sicherlich bereits Reduktion zu arseniger Säure eingetreten ist, die leicht durch Schwefelwasserstoffgas (als in Salzsäure unlöslich) gefällt wird, ist dem Niederschlag doch kein solches Sulfid beigemengt. Dies wird nun durch eine sekundäre Reaktion zwischen Arsentrisulfid und Arsensäure erklärt. Die Oxysulfarsensäure[50]) wurde dementsprechend aus Arsentrisulfid und Amoniumarseniat die kurze Zeit mit Schwefelsäure gekocht wurden, hergestellt, eine Bildungsweise, die übrigens am raschesten in neutraler oder noch besser ammoniakalischer Lösung erfolgt.

Zur raschen und vollständigen Fällung wird schliesslich Reduktion der Arsensäure mit schwefliger Säure empfohlen, die durch Anwesenheit von Jod bezw. Jodwasserstoff bedeutend beschleunigt werden kann. Ohne Jodwasserstoff sei sie ziemlich schwierig vollständig.

(Es ist merkwürdig, dass der Verfasser von Mc Cay und seiner Arbeit nichts erwähnt!)

Zum Schlusse ist es vielleicht noch interessant zu sehen, wie sich das Bild dieser Spezialliteratur in einem unserer gegenwärtig wohl zu den meistbenützten zu zählenden Lehrbücher widerspiegelt:

H. Erdmann (Lehrbuch der anorg. Chemie, IV. Aufl. 1906, S. 377).

„Beim Lösen von Arsensäure oder arsensauren Salzen in kalter konzentrierter Salzsäure und Sättigen mit Schwefelwasserstoff in der Kälte fällt sofort (!) Arsenpentasulfid, welches man ohne zu erwärmen abfiltrieren und auswaschen muss. Auf schwachsalzsaure Lösungen von Arsensäure oder arsensauren Salzen wirkt Schwefelwasserstoff in der Kälte nicht ein, wohl aber fällt er in der Wärme unter solchen Bedingungen ganz reines Arsenpentasulfid. (!)

Das Pentasulfid besitzt eine hervorragende Wichtig-

[50]) Mc Cay bezeichnet sie als Sulfoxyarsensäure.

keit für die analytische Abscheidung und Bestimmung des Arsens. Es ist die bequemste Form, in der man das Arsen zur Wägung bringen kann.

Diese Verhältnisse sind bereits von Robert Bunsen festgestellt worden. Im Jahre 1907 haben Piloty und Stock aufs neue gezeigt, dass die Bunsensche Methode zur Fällung des Arsens als Pentasulfid in der Tat eine ausgezeichnete ist, wenn man die Fällung genau nach Bunsens Angaben in warmer sehr schwach salzsaurer Lösung vornimmt,[51]) da konzentrierte Salzsäure in der Wärme die Arsensäure teilweise reduziert[52]) und auch das bereits gefällte Sulfid weiter verändert."

(Es dürfte bei der Lektüre meines Literaturauszugs mehrmals aufgefallen sein, wie verschieden alle die, die „genau nach Bunsen" arbeiteten, seine Salzsäurekonzentration aufgefasst haben. Der eine nennt sie wie hier, sehr schwach-salzsaure, der andere verwendete z. B. vierfach normal salzsaure Lösung! Da aber alle darin einig sind, dass diese Konzentration von höchster Wichtigkeit ist, und dass man bei Abweichungen von ihrer jemals angegebenen Arbeitsweise sofort Misslingen zu erwarten hat, so ist dies geradezu ein Schulbeispiel dafür, wie eine einzige ungenaue Angabe die ganze folgende Literatur verwirren kann.)

B. Experimenteller Teil.

Man wird aus meinem kurzen Literaturauszug ersehen haben, dass das Problem der Bestimmung des Arsens als Pentasulfid ungewöhnlich zahlreiche Bearbeiter gefunden hat. Immer wieder ist es aufgegriffen und von neuem kritisiert worden. Trotzdem dürften kaum zwei Autoren zu finden sein, die in ihren Erfahrungen auch nur im

---

[51]) In „sehr schwach salzsaure Lösung" also z. B. 10tel normale, kann man bei 70 Grad tagelang Schwefelwasserstoff einleiten ohne eine quantitative Fällung zu erreichen.

[52]) Diese Angabe Mayrhofers ist längst von Thiele und Morgan (l. c.) widerlegt worden.

grossen und ganzen übereinstimmen. Während die einen die Bestimmung des Arsens als Sulfid und vor allem die als Pentasulfid überhaupt ausgeschaltet wissen wollen, erklären sie die anderen für das bequemste und genaueste Verfahren und verwerfen dafür die Pyroarseniatmethode. Und wenn einige übereinstimmend die Bunsensche Methode loben, so stellt sich heraus, dass sie dieselbe ganz verschieden aufgefasst haben, oder sich doch sicher dafür in bezug auf die Fällung in der Kälte widersprechen.

Ein Eindruck aber dürfte für den unvoreingenommenen Beobachter deutlich und beherrschend aus all dem hervorgehen:

Dass die Frage, ob überhaupt, und wann reines Pentasulfid entsteht, noch immer nicht entschieden ist; und noch weniger sind die Bedingungen wirklich präzisiert, die das Entstehen reinen Pentasulfids garantieren. Man müsste denn, wenn man die Sache nicht aufs neue durcharbeiten will, sich willkürlich für den einen, und damit gegen den andern entscheiden.

Dies hat auch offenbar Matzak[53]) empfunden, denn er hat z. B. bei seinen „Fällungen nach Bunsen" mit einer in den ersten Augenblicken des Schwefelwasserstoffeinleitens eintretenden Reduktion gerechnet, die er glaubte dadurch beherrschen zu können, dass er sie durch peinlich gleichmässige Arbeitsweise auf einen konstanten Wert brachte[54]) und dafür einen „Reduktionsfaktor" (1,0065), der auf eine grosse Anzahl von Versuchen aufgebaut war, einführte. Durch Multiplikation mit dem Faktor konnte er dann die zu niedrigen Resultate rektifizieren.

Meine Befürchtung, dass diese mit grösstem Fleiss begründete Methode den Nachteil hätte, zu sehr auf die Uebung und Einarbeitung des einzelnen angewiesen zu

---

[53]) Seine Arbeiten, die auch am hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, liegen leider nicht im Druck vor, ich war also auf mündliche Mitteilungen angewiesen.

[54]) Bei einer Pentasulfidmenge von ca. 0,5 g bekam er regelmässig 3,5 mg zu wenig.

sein, wurde durch mehrere Versuchspaare gestützt, die ich genau nach Matzaks Angaben unternahm.

Es ist mir nicht gelungen, auf diese Weise innerhalb selbst weiterer Grenzen übereinstimmende Resultate zu erreichen.

Aufs neue wurde daher bei mir der schon durch das Literaturstudium angeregte Wunsch wach, eine Methode zu finden, die erlaubte, die Frage, ob und wie weit beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Arsenlösung Reduktion eintritt, zunächst offen zu lassen, und den Analytiker befähigte, unabhängig davon die Bestimmung des fünfwertigen Arsens als Sulfid auszuführen.

Die Lösung dafür fand ich in folgender Ueberlegung:

Wie man sich auch den Vorgang, der sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine angesäuerte Arsensäurelösung abspielt, denken mag, ob auf Grund der früheren einfachen oder der neueren Mc Cayschen Erklärung, immer werden wir als Endprodukte dauernden Einleitens nur Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel haben.

Sorgen wir nun dafür, dass die Lösung keine andere oxydierende Substanz enthält, so liegen als die Körper, die reduzierend und oxydierend aufeinander einwirken können, nur Arsensäure und Schwefelwasserstoff vor.[55])

Da aber jeder Reduktion eine Oxydation entspricht, so kann der Reduktion der Arsensäure nur eine Oxydation des Schwefelwasserstoffs parallel gehen; höher als bis zum Schwefel ist diese aber in der stets einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeit nicht möglich. Es muss also Schwefel ausgeschieden werden, und zwar so oft ein Molekül Arsenpentoxyd zu Arsentrioxyd reduziert wird, zwei Atome; genau soviel Schwefel aber gehen dem dadurch entstandenen Arsentrisulfid

[55]) Darauf, dass Arsensäure von Salzsäure nicht reduziert wird, habe ich bereits hingewiesen. Ich werde auch später noch darauf eingehen. Auch die Idee der Pentachloridzersetzung von Neher (l. c.) ist unrichtig. Ich weise dies an geeigneter Stelle nach.

gegenüber dem Arsenpentasulfid ab, das beim Ausbleiben der Reduktion gebildet worden wäre.

Gelingt es daher, den ausgeschiedenen Schwefel abzufiltrieren und mit dem Sulfid zur Wägung zu bringen, so muss das Gemisch von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel dasselbe Gewicht haben wie ein Niederschlag, der nur aus ganz reinem Arsenpentasulfid besteht.

Da der Versuch zeigte, dass sich in der Tat der ganze Schwefel der vom Sulfid in sehr gut filtrierbarer Form mit niedergerissen wird, im Niederschlag befindet, und die Filtrate wasserklar und schwefelfrei sind, brauchte ich also nur das Extrahieren des „verunreinigenden Schwefels", wie es alle Autoren bisher mit Schwefelkohlenstoff, heissem Alkohol usw. getan hatten, zu unterlassen, und diesen Schwefel so mit zur Wägung bringen.

Es wird sich zeigen, dass der praktischen Verwirklichung dieser Arbeitsweise eine grosse Reihe von Schwierigkeiten im Wege standen, die allerdings nur zum Teil ihr selbst zuzuschreiben sind, zum grösseren Teil mit den allgemein angewandten Versuchsbedingungen zusammenhängen. —

Es handelte sich nun darum, welche der empfohlenen Methoden ich auf Grund dieser neuen Arbeitsweise zur Bearbeitung heranziehen sollte.

Ich entschloss mich in dieser Hinsicht dem Beispiel von Leher und Matzak zu folgen, und die zwei einzigen wirklich markanten Fälle aus der Literatur herauszugreifen:

Einerseits die Fällung aus heisser mässig saurer, andererseits die aus kalter starksaurer Lösung. Erstere nenne ich nach wie vor die Bunsensche (und verwende, da, wie ich wiederholt angedeutet habe, eine autoritative Konzentrationsangabe für Salzsäure nicht besteht, die bisher meist bearbeitete und bewährte vierfach normale Konzentration für Salzsäure wie Leher und Matzak), die zweite ist die Nehersche.

Dabei muss ich allerdings darauf hinweisen, dass

diese Bezeichnungen, streng genommen, nicht mehr ganz zutreffend sind, weil ich eben jene oben ausgeführte Modifikation angewandt habe. Da sie aber doch das Wesen der Fällungsart bezeichnen, und nach diesem Hinweis ein Irrtum nicht vorkommen dürfte, bleibe ich der Kürze halber bei dieser Benennung.

Fällungen nach Bunsen.

Meine Arbeitsweise war zunächst folgende:

0,2970 g arsenige Säure (d. h. soviel, dass die Lösung bei 300 ccm Fällungsvolumen für Arsenpentoxyd $^1/_{20}$ normal wird!) wurden in einem Kölbchen mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,4) versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles gelöst, und Lösung und Dämpfe farblos geworden waren. Dann wurde die Arsensäure mit Wasser in eine Porzellanschale herausgespült, und auf dem Wasserbad zu Trockne eingedampft, nochmals mit wenig Wasser aufgenommen, und wieder eingedampft (die letzten Reste von Feuchtigkeit brauchten wegen der hervorragenden Hygroskopizität der Arsensäure 3—4 Stunden um fortzugehen). Der Trockenrückstand wurde mit heissem Wasser aufgenommen und in ein Becherglas mit Marke bei 300 ccm gespült, und nach Zugabe der zur Herstellung 4fach normaler Konzentration nötigen Menge 10fach normaler Salzsäure (die angenehmer als konzentrierte Salzsäure in der Handhabung ist, und ihre Konzentration langsamer verändert), bis auf die Marke aufgefüllt. Dann wurde auf ca. 70 Grad erhitzt, und bei gleichbleibender Temperatur ein sehr flotter Schwefelwasserstoffstrom eine Stunde lang eingeleitet, heiss filtriert durch einen Goochtiegel und mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, dann der Niederschlag noch einige Minuten „abgesaugt", um die Hauptmenge des Wassers zu entfernen und endlich zwei Stunden bei 110 Grad im Kohlensäurestrom (an dem ich, wie sich zeigen wird, mit Recht, nach den Erfahrungen beim Trisulfid fest-

hielt) getrocknet, im Vakuumexsikator die Kohlensäure entfernt (s. früher) und gewogen. Trocknen und Wägen wurden — soweit es im Verlaufe möglich war — zur Konstanz wiederholt.

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Differenz in mg
66.	0,2970	0,4654	0,4646	— 0,8
67.	0,2970	0,4654	0,4640	— 1,4
68.	0,2970	0,4654	0,4646	— 0,8
69.	0,2970	0,4654	0,4650	— 0,4

Die Werte scheinen zunächst einmal zu beweisen, dass die Methode keine allzu grossen Fehler habe; allerdings entsprach sie den Anforderungen an Genauigkeit noch lange nicht genügend.

Da alle vier Werte gleichmässig beim Weitertrocknen noch um zirka $^1/_2$ mg abnahmen, also keine Konstanz eintreten wollte, musste wieder die Art des Trocknens geprüft werden.

Ein neues Versuchspaar wurde also anfangs bei bedeutend niederen Temperaturen getrocknet:

Pentasulfid gefunden nach:

4stünd. Trocknen in Kohlensäure b. 60°:	70) 0,4644	71) 0,4643
„ „ „ „ „ 60°:	0,4644	0,4643
„ „ „ „ „ 60°—65°:	0,4644	0,4643
„ „ „ „ „ 70°:	0,4644	0,4643
„ „ „ „ „ 80°:	0,4644	0,4643
„ „ „ „ „ 90—100°	0,4643	0,4641
„ „ „ „ „ 100°	0,4639	0,4639

Um mich über die Temperaturgrenze noch weiter zu versichern, folgte ein neues Versuchspaar:

Pentasulfid gefunden nach:

3stünd. Trocknen in Kohlensäure b. 70°:	72) 0,4647	73) 0,4647
„ „ „ „ „ 85°:	0,4647	0,5647
„ „ „ „ „ 90—95°	0,4645	0,4645
„ „ „ „ „ 110—115°	0,4627	0,4633

Man sieht also deutlich, dass 90 Grad die Grenze ist, über die man auch beim Trocknen in Kohlensäure nicht hinausgehen darf. Ich habe daher in Folgendem diese

Temperatur stets beibehalten. Das Trocknen dauert zwar etwas länger, führt aber stets zum Ziel[56]) und vor allem zu sicherer Konstanz.

Es gelang mir leicht, die Gewichtsabnahme über 90 Grad zu erklären:

Der Niederschlag enthielt zweifellos etwas Schwefel; dieser kann, da sein Schmelzpunkt schon bei 114,5 bezw. 119 Grad liegt, und durch geringfügige Verunreinigungen zweifellos noch herabgedrückt wird, ganz gut bei 90 Grad bereits eine merkbare Dampfspannung haben. Eine — wenn auch natürlich ausserordentlich geringe — Tension ist ja sogar für gewöhnliche Temperatur nachgewiesen worden. Es ist also die natürliche Erklärung, da ja Oxydation ausgeschlossen ist, die, dass die Gewichtszunahme durch Verdampfen von Schwefel verursacht wird. Dies deckt sich auch mit einer Angabe von Rose Finkener[57]) „Fein zerteilter Schwefel wird . . . . . bei längerem Erwärmen bei 100 Grad merklich leichter, erst bei etwa 70 Grad hört diese Gewichtsabnahme auf."

Dass hier eine noch um 15 Grad niedrigere Temperatur angegeben ist, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass Rose von einem Luftbad spricht, während ich in Kohlensäure erhitzte. Ich werde weiter unten noch zeigen, dass hierin ein Unterschied besteht. Jedenfalls habe ich in Kohlensäure bei 85 Grad bereits nie mehr die geringste Gewichtsabnahme bemerkt.

Ich habe nun reinen rhombischen, fein zerriebenen Schwefel in einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr im Stickstoffstrom auf 110—115 Grad erhitzt, und dabei am kalten Rohrende nach zirka zwei Stunden bereits ein sehr schönes Sublimat von feinstem Schwefel bekommen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich beweisen, dass

---

[56]) Auch Mc Cay hat bei seinen Versuchen über das Sulfhydrat (Zt. anal. Ch. 34. 725) bereits gefunden, dass man Arsenpentasulfid bei 87 Grad anstandslos trocknen könne.

[57]) 6. Aufl. 1871. Bd. II. 454.

auch für alle anderen Methoden, die nicht wie die meinige darauf ausgehen den Schwefel zu wägen, sondern ihn vorher extrahieren, ein Trocknen über 90 Grad fehlerhaft ist.

Es ist bereits von Nilson (l. c.) erwähnt und von Leher (l. c.) bestätigt worden, dass Arsenpentasulfid beim Erhitzen in Arsentrisulfid und Schwefel zerfällt. Auch ich habe Versuche mit demselben Ergebnis gemacht:

Ich habe zwei auf Matzaksche Weise hergestellte Niederschläge, aus denen also der Schwefel von Anfang an extrahiert worden war, jeweils acht Stunden im Luftbad bei 110 Grad getrocknet, dann mit je 65 ccm Schwefelkohlenstoff extrahiert, wieder $^1/_2$ Stunde getrocknet und gewogen; dann folgte wieder achtstündiges Trocknen u. s. f.

Siebröhrchen mit dem Niederschlag:					74) 19,8810	75) 16,7916
8	St.	getrocknet	extrah.	gewogen:	19,8790	16,7904
8	„	„	„	„	19,8774	16,7888
8	„	„	„	„	19,8749	16,7868
8	„	„	„	„	19,8719	16,7838
16	„	„	„	„	19,8658	16,7779
8	„	„	„	„	19,8638	16,7760
8	„	„	„	„	19,8616	16,7741
8	„	„	„	„	19,8584	16,7712
16	„	„	„	„	19,8544	16,7678

Dies dürfte also ein neuer, genügender Beweis sein. Die Versuche dagegen weiter fortzusetzen, schien mir unnötig; denn dass das schliesslich entstehende reine Trisulfid sich nicht weiter zersetzt (etwa in Disulfid und Schwefel), beweist die dort auch bei 110 Grad eingetretene Gewichtskonstanz.

Aber selbst wenn man gar nicht mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, und statt des Luftbades in Kohlensäure erhitzt, erhält man eine zwar bedeutend geringere aber ebenso konstante Abnahme bei 110 Grad.

Ein bei 85 Grad in Kohlensäure zur Konstanz getrocknetes Versuchspaar wog:

Goochtiegel mit Niederschlag:	76) 13,9916	77) 17,6425
2 St. getr. b. 110° in Kohlensäure	13,9909	15,6418
„ „	13,9902	15,6412
„ „	13,9895	15,6406
„ „	13,9886	15,6399
„ „	13,9884	15,6396
„ „	13,9876	15,6388
„ „	13,9870	15,6382
„ „	13,9864	15,6376
„ „	13,9859	15,6371
„ „	13,9854	15,6366
„ „	13,9848	15,6360
„ „	13,9840	15,6353
„ „	13,9832	15,6345

Was ich zeigen wollte, ist somit bewiesen. Arsenpentasulfid zerfällt bei 110 Grad in Arsentrisulfid und Schwefel. Der Schwefel aber verdampft fortgesetzt. Füge ich noch hinzu, dass bisher stets im Luftbad getrocknet wurde, was noch bedeutend stärkere Abnahmen bedingt (siehe unten), so ist kaum zu verstehen, wie diese wesentliche Tatsache bisher unberücksichtigt bleiben konnte.

Da für meine Methode diese Frage ganz besonders wichtig ist, habe ich endlich noch einen Versuch angestellt, wie sich reiner, aus einem Sulfid gewonnener Schwefel verhält.

Versuch 78: Reines gelbes Schwefelammonium wurde mit Salzsäure angesäuert und längere Zeit auf 70—80 Grad erwärmt. Der ausgeschiedene weisse Schwefel wurde durch einen Goochtiegel filtriert, wobei er ein klares Filtrat lieferte, und zeigte neben sehr kleinen auch mikroskopische weisse Kriställchen. Der Schwefel (0,3320 g) wurde nun bei 80—85 Grad in Kohlensäure getrocknet und zeigte dreimal je zwei Stunden erhitzt absolute Gewichtskonstanz.

Hierauf zwei Stunden in Kohlensäure auf 110 Grad erhitzt, nahm er 2,0 mg ab, bei Wiederholung dieser Operation 1,6 mg.

Nun zwei Stunden im Luftbad bei 110 Grad erhitzt nahm er 8,7 mg ab! (Es erfolgt also auch noch Oxydation!)

Ein neuerliches Erhitzen in Kohlensäure bei 85 Grad zeigte sein Gewicht aber wieder konstant. —

Nachdem ich so über diese Seite meiner Arbeitsweise völlig beruhigt sein konnte, wandte ich mich aufs neue den Fällungen zu.

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Differenz in mg
79.	0,2970	0,4654	0,4634	— 2,0
80.	0,2970	0,4654	0,4657	+ 0,3
81.	0,2970	0,4654	0,4648	— 0,6
82.	0,2970	0,4654	0,4655	+ 0,1

(Dazu ist zu bemerken, dass die Gewichte tadellos konstant waren!)

Das Schwanken der Werte bedingte das Suchen nach neuen Fehlern!

Nun hatte ich schon bei den früheren Versuchen — eingedenk der Erfahrung beim Trisulfid — die Niederschläge mikroskopisch untersucht und stets wieder weisse Kriställchen von wechselnder Grösse und Häufigkeit aufgefunden. Wenn nun auch ihr Auftreten eher geringer schien als beim Trisulfid, so war ich doch geneigt, sie wenigstens zum Teil für die wechselnden Resultate verantwortlich zu machen, da ein eventuelles Vorhandensein von arseniger Säure (Arsenpentoxyd konnte ja nicht in wesentlichen Mengen entstehen!) gegenüber dem Arsenpentasulfid noch mehr ins Gewicht fallen musste, als beim Trisulfid.

Etwas anderes als Hydrolyse konnte auch hier kaum angenommen werden, da eine Oxydation bei der Trocknung in Kohlensäure ausgeschlossen erschien.

Mit dem Verdrängen des Wassers durch Alkohol usw., hatte ich schon früher keine besonders günstigen Erfahrungen gemacht; hier musste ein Auswaschen mit so grossen Mengen wie sie zur völligen Verdrängung des Wassers nötig schienen, in Rücksicht auf den Schwefel noch unangebrachter sein. Ich musste also nach anderen Mitteln zur Verdrängung des Wassers suchen.

Zunächst versuchte ich es mit dem andauernden „Absaugen".

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Differenz in mg
83.	0,2970	0,4654	0,4647	— 0,7
84.	0,2970	0,4654	0,4647	— 0,7

Die Uebereinstimmung unter den Versuchen ist sehr gut; aber die Kriställchen waren nicht merklich weniger. Trotzdem wollte ich weitere Versuche in dieser Hinsicht nicht unterlassen.

Es schien mir aber geratener, ein indifferentes Gas zu benützen, weil ich es doch nicht für ganz einwandfrei hielt, den feuchten Niederschlag einem Luftstrom auszusetzen.

Ich wandte also getrocknete Kohlensäure an, die ich gleichzeitig durchs Goochfilter saugte und drückte.

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Differenz in mg
85.	0,2970	0,4654	0,4691	+ 3,7
86.	0,2970	0,4654	0,4659	+ 0,5
87.	0,2970	0,4654	0,4705	+ 5,1
88.	0,2970	0,4654	0,4695	+ 4,1

Die plötzlich auftretenden Plusdifferenzen waren völlig unerklärlich; da sie aber nur durch eine im Anschluss an den Gebrauch der Kohlensäure erfolgte Komplikation eingetreten sein konnten, durfte man jedenfalls annehmen, dass Kohlensäure in diesem Falle nicht zu den indifferenten Gasen zu rechnen sei.

Ich ging zum „Vortrocknen" mit Schwefelwasserstoff über:

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Differenz in mg
89.	0,2970	0,4654	0,4649	— 0,5
90.	0,2970	0,4654	0,4656	+ 0,2
91.	0,2970	0,4654	0,4660	+ 0,6
92.	0,2970	0,4654	0,4661	+ 0,7
93.	0,2970	0,4654	0,4654	+ 0,0

Die Resultate liegen also ungleich näher bei der Theorie; man konnte versucht sein, in dieser Richtung weiter zu arbeiten.

Wenn aber der Schwefelwasserstoff — worauf es mir hier lediglich ankam — wirklich als indifferentes Gas wirkte, so musste man denselben Effekt auch mit getrocknetem Stickstoff erreichen.

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Differenz in mg
94.	0,2970	0,4654	0,4676	+ 2,2
95.	0,2970	0,4654	0,4668	— 0,6
96.	0,2970	0,4654	0,4660	+ 0,6
97.	0,2970	0,4654	0,4664	+ 1,0

Das sind also aufs neue schwankende Werte! Es lag daher nahe, zum relativ günstigsten Schwefelwasserstoff zurückzukehren.

Wenn ich dies nicht tat, so hatte ich folgende Gründe: Die sämtlichen Niederschläge, gleichviel mit was sie auch vorgetrocknet worden waren, zeigten unter dem Mikroskop Kriställchen. Wenn also auch der Schwefelwasserstoff scheinbar günstiger wirkte, so hatte ich doch damit nicht das erreicht, was ich gewollt hatte.

Damit begann ich aber überhaupt daran zu zweifeln, dass auf diesem Wege vorwärts zu kommen sei; es war doch merkwürdig, dass zweistündiges Durchsaugen eines scharf getrockneten Gases nicht die Feuchtigkeit so weit entfernen sollte, dass die Hydrolyse merkbar zurückgedrängt wurde, zumal die Niederschläge bereits an der Oberfläche „staubten". Ich musste also daran zweifeln, dass es sich überhaupt um Hydrolyse in diesem Falle handle.

Daher liess ich einen Versuch folgen (98), bei dem der Niederschlag im Goochtiegel bei gewöhnlicher Temperatur im evakuierten Exsikator getrocknet wurde. Er wurde in Intervallen von je dreimal 24 Stunden gewogen. Nachdem Konstanz eingetreten war (das nach sechs Tagen erhaltene Gewicht änderte sich nicht mehr), ergab sich ein Minus von 1,6 mg.

Auch dieser Niederschlag, der also gar nicht erhitzt worden war, zeigte zahlreiche Kriställchen!

Ich schritt weiter, und untersuchte frische Niederschläge, die ich (unter Probenahme zu 10 zu 10 Minuten während der Einleitungsstunde) auf einen Tonteller und sofort unters Mikroskop brachte. Auch hier konnte ich — wenn auch nicht gerade häufig — deutlich und zweifellos (bei 60facher Vergrösserung) die weissen Kriställchen erkennen.

Da ich also den Niederschlag beobachtete, noch während die vierfach normale Salzsäure vom Tonteller aufgenommen wurde, musste damit Hydrolyse als Ursache dieser Kriställchen als ausgeschlossen gelten, und es handelte sich offenbar nicht um arsenige Säure, da nicht einzusehen ist, wie sich diese in einer so stark sauren schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit sollte ausscheiden und unverändert bleiben können.

Aber auch kristallisierter Schwefel, wie man nach dem früher schon angeführten Versuch vielleicht denken könnte, kam nicht in Betracht, denn ein solcher Niederschlag zeigte nach dem Erhitzen in Kohlensäure auf 115 bis 120 Grad die Kriställchen unverändert.

Da ich sonst über Natur und Bildungsweise dieses unbekannten Körpers und über den Einfluss der Kriställchen auf die Resultate auch nicht den geringsten Anhaltspunkt hatte, musste mir ein Weiterarbeiten, das nur auf die Erklärung dieser Frage abzielte, zunächst unfruchtbar erscheinen. Ich sagte mir vielmehr, dass nur auf Grund reichlichen Materials Hoffnung bestand, fördernde Beobachtungen zu machen.

Ich begann daher, selbstverständlich ohne die Kriställchen aus dem Auge zu lassen, einzelne meiner Fällungsbedingungen zu variieren.

Zunächst die Einleitungstemperatur.

(Dabei liess ich das „Vortrocknen" natürlich wieder weg!)

Ich begann mit einem Versuchspaar bei 65 Grad:

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Differenz in mg
99.	0,2970	0,4654	0,4616	— 3,8
100.	0,2970	0,4654	0,4625	— 2,9

Dies schien also recht ungünstig.

Ich liess daher ein Versuchspaar bei 80—85 Grad folgen:

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Differenz in mg
101.	0,2970	0,4654	0,4633	— 2,1
102.	0,2970	0,4654	0,4656	+ 0,2

Diese beiden Versuche unterschieden sich nun nicht nur in den Resultaten, sondern auch bei der mikroskopischen Untersuchung: 101 zeigte eine stärkere Kriställchenbildung als bisher überhaupt, 102 fast gar keine.

Daraus war zu schliessen: Dass erstens die Kriställchen doch von Einfluss auf die Resultate seien, zweitens höhere Temperatur ihre Bildung befördere.

Warum dann aber Versuch 102, der bei gleicher Temperatur gefällt war, so wenig Kriställchen aufwies, konnte nur unter Annahme einer weiteren noch unbekannten Bedingung, die bei beiden Versuchen verschieden war, logisch erscheinen.

Andererseits gelang es mir tatsächlich, bei einem qualitativen Versuch, den ich ganz wie sonst behandelte, aber bei 95 Grad fällte (103), mehr als je Kriställchen zu erhalten.

Und hier, wo sie relativ ungewöhnlich gross und häufig waren, konnte auch mit vollster Deutlichkeit erkannt werden, dass ihr Habitus durchaus nicht den beim Trisulfid aufgetretenen Kriställchen der arsenigen Säure entsprach, sondern dass sie statt glas- bis diamantglänzend und deutlich oktaedrisch zu sein, flache perlmutter- bis fettglänzende Blättchen bildeten.[58])

[58]) Auch monokline arsenige Säure kommt natürlich nicht in Betracht, nachdem die Kriställchen ja im frischen Niederschlag entstehen, und ausserdem das Arsentrioxyd erst über 200 Grad monoklin auftritt.

Darauf kehrte ich zur Einleitungstemperatur von 70 Grad zurück und legte jetzt eine grössere Versuchsreihe an, die mir Aufschluss darüber geben sollte, ob einerseits bei peinlich genauer Einhaltung von 70 Grad ein möglichst kriställchenfreier Niederschlag zu erzielen sei, oder sich andererseits ein Anhaltspunkt über die „noch unbekannte Bedingung“ ergeben würde:

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid		Differenz
		berechnet:	gefunden:	in mg
104.	0,2970	0,4654	0,4663	+ 0,9
105.	0,2970	0,4654	0,4667	+ 1,3
106.	0,2970	0,4654	0,4662	+ 0,8
107.	0,2970	0,4654	0,4670	+ 1,6
108.	0,2970	0,4654	0,4661	+ 0,7
109.	0,2970	0,4654	0,4665	+ 1,1
112.	0,2970	0,4654	0,4661	+ 0,7
113.	0,2970	0,4654	0,4651	— 0,3
114.	0,2970	0,4654	0,4653	— 0,1
115.	0,2970	0,4654	0,4659	+ 0,5
116.	0,2970	0,4654	0,4656	+ 0,2
117.	0,2970	0,4654	0,4652	— 0,2
118.	0,2970	0,4654	0,4649	— 0,5
119.	0,2970	0,4654	0,4651	— 0,3
120.	0,2970	0,4654	0,4650	— 0,4
121.	0,2970	0,4654	0,4644	— 1,0
122.	0,2970	0,4654	0,4643	— 1,1
123.	0,2970	0,4654	0,4654	± 0,0

Zwischen die Versuche 109 und 112 kommt noch ein Versuchspaar 110 und 111 zu stehen; es sollte darüber Aufschluss geben, ob die zu hohen Werte der vorhergehenden Versuche von einer Schwefelausscheidung durch etwa nicht völlig vertriebene Salpetersäure (die zur Oxydation der arsenigen Säure gedient hatte) herkämen. Deshalb war diesmal nach der Oxydation viermal mit Wasser aufgenommen und immer wieder eingedampft worden.

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid		Differenz
		berechnet:	gefunden:	in mg
110.	0,2970	0,4654	0,4661	+ 0,7
111.	0,2970	0,4654	0,4672	+ 1,8

Da nun gerade diese Werte im Mittel die höchsten der ganzen Reihe sind, erwies sich diese Befürchtung als unbegründet, und es konnte daher bei den weiteren Versuchen (112—123) in dieser Hinsicht wieder zur früheren Arbeitsweise zurückgekehrt werden. (Dies umsomehr, als schon nach dem ersten Abdampfen niemals mehr ein Geruch nach Salpetersäure wahrgenommen werden konnte.)

Die obenstehende Versuchsreihe zeigt, dass zwar die Werte teilweise nicht gerade schlecht genannt werden können, dass sie aber im ganzen doch recht regellos zwischen den Grenzen + 1,6 und — 1,1 mg schwanken, und zwar ohne dass über die Ursache der einzelnen Abweichungen eine Aufklärung gewonnen worden war.

Ich war aber keineswegs geneigt, diese doch recht beträchtliche Fehleramplitude als unabänderlich hinzunehmen, und mich schon an der Grenze der mit meiner Methode erreichbaren Genauigkeit angelangt zu erachten.

Ich musste sonach nach neuen Verbesserungsmöglichkeiten suchen.

Was nun die Kriställchen anbetrifft, so hatte die Reihe immerhin bestätigt, dass man bei sorgfältiger Einhaltung der Temperatur ihre Bildung offensichtlich vermindern konnte. Aber wenn auch mehrere Niederschläge nur mehr vereinzelte enthielten, ein vollkommen kriställchenfreier Niederschlag war nicht erhalten worden; und ebensowenig ein Anhaltspunkt über den Grund der wechselnden Mengen oder über die vermutete, noch unbekannte Bedingung.

Da aber meine jetzige Art zu trocknen einwandfrei erschien, die Fällungen bei einstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff stets vollständig waren (wovon ich

mich durch zahlreiche Versuche überzeugt hatte!) und auch in den Waschwässern kein Arsen gefunden werden konnte, war es nicht so leicht, neue Fehler aufzudecken.

Ich schenkte jetzt meine Aufmerksamkeit einer Tatsache, die eigentlich zufolge der grundlegenden Idee meiner Arbeitsweise — dass also völlig unabhängig von jeglicher Reduktion durch den Schwefelwasserstoff das Gewicht des Niederschlags gleich bleiben müsste — ohne Belang sein sollte, der beim Beginn des Schwefelwasserstoffeinleitens eintretenden Reduktion.

Ich hatte bei den vorhergehenden Versuchen beobachtet, dass die „Induktionszeit" (d. i. die Zeit, die verstreicht, bis eine deutlich gelbe Ausscheidung erfolgt, und zwar von mir gemessen vom Augenblick der Einführung des Schwefelwasserstoffeinleitungsrohres (aus dem bereits lebhaft Schwefelwasserstoff entwich, also die Luft verdrängt war!) in die Flüssigkeit, bis zum Auftreten einer deutlich gelben Wolke, die sich sehr rasch und gleichmässig aus der Lösung verdichtete) sehr verschieden war,[59]) d. h. dass manchmal fast unmittelbar und rasch aus der klaren Lösung (die aber zuerst immer zirka $^1/_2$ Minute völlig klar blieb!) Arsensulfid ausgeschieden wurde, während in anderen Fällen erst eine längere sichtbare Reduktionsperiode mit allmählicher weisser milchiger Trübung der Sulfidausscheidung vorausging, wobei ich es nicht in der Hand hatte, den einen oder anderen Fall absichtlich herbeizuführen.

Wenn es nun für das Gewicht des Niederschlags auch gleichgültig sein musste, ob zunächst Arsenpentasulfid oder ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel ausgeschieden wurde, so konnte ich mir doch denken, dass auf andere Weise als Begleiterscheinung zu der wechselnden Induktionszeit ein wechselnder Verlust eintreten würde, der dann ein an und für sich mit der Methode vielleicht verknüpftes Plus herabmindern, und so schwankende Werte hervorrufen musste.

[59]) Während beim Trisulfid hingegen der Niederschlag stets mit dem Augenblick des Einleitens auftrat.

So war es zum Beispiel nicht ganz ausgeschlossen, dass bei dieser Reduktion, wenn auch nur ganz vorübergehend, Arsentrichlorid entstünde, das bei der Temperatur von 70 Grad bereits flüchtig ging.

Von dieser Überlegung ausgehend, wollte ich mich daher als nächstes über das Verhältnis der Induktionszeiten zu den Resultaten vergewissern.

Bereits das erste Versuchspaar schien meine Annahme zu rechtfertigen:

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Differenz in mg
124.	0,2970	0,4654	0,4655	+ 0,1
125.	0,2970	0,4654	0,4647	— 0,7

Während nämlich 124 schon nach 35 Sekunden einen gelben Niederschlag aufwies, ging bei 125 eine weisse Ausscheidung voraus und erst nach 65 Sekunden trat die gelbe Wolke auf.

Die nun folgenden Versuche brachten aber plötzlich in Form ganz auffallend niederer Werte eine Komplikation, die mich vorübergehend von der Weiterverfolgung der angeführten Erscheinungen abdrängte.

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Differenz in mg
126.	0,2970	0,4654	0,4602	— 5,2
127.	0,2970	0,4654	0,4587	— 6,7
128.	0,2970	0,4654	0,4635	— 1,9
129.	0,2970	0,4654	0,4608	— 4,6

Dieses unerwartete Herabsinken der Resultate war zunächst unerklärlich!

Ich hätte auch wohl die Ursache sehr schwer erkannt, wenn nicht der Zufall mir schon bei den nächsten Versuchen zu Hilfe gekommen wäre.

Als ich nämlich zu weiteren Fällungsversuchen die arsenige Säure wie gewöhnlich oxydiert hatte und nun zur Trockne brachte, fiel mir schon das ungewöhnlich rasche Eintrocknen der Lösung auf; denn während die sehr hygroskopische Arsensäure sonst mehrere Stunden

gebraucht hatte, um die letzten Anteile des Wassers zu verlieren, geschah dies hier in zirka 30 Minuten.

Als ich aber die bekanntlich sehr leicht lösliche Arsensäure mit Wasser aufnehmen wollte, blieb fast der ganze Trockrückstand ungelöst, und das weisse Pulver war mit der sonst stets genügenden Wassermenge nicht annähernd in Lösung zu bringen.

Sofort vermutete ich, dass nicht oxydierte arsenige Säure vorlag, und es war leicht, mich tatsächlich davon zu überzeugen. Und damit war die, wenn auch sehr überraschende, Aufklärung gegeben.

Hatte ich nämlich bisher eine mir zur Verfügung stehende reine Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,41 (mit dem konstanten Siedepunkt von 120,5 Grad und 68% Salpetersäure) zur Oxydation benützt, so war ich bei den letzten Versuchen, da der Vorrat ausgegangen war, zu einer frischdestillierten Säure übergegangen, die etwa das spezifische Gewicht 1,46 hatte.

Das war der ganze Unterschied der Arbeitsweise gegen früher.

Als ich nun obige, nicht oxydierte arsenige Säure wieder zur Trockne eindampfte, und mit roter rauchender Salpetersäure versetzte (spezifisches Gewicht 1,52 = 99,67% Salpetersäure, Siedepunkt 86 Grad) und damit erhitzte, wurde trotz mehrmaligen Eindampfens zur Trockne und Wiederholung dieser Operation die arsenige Säure nicht merkbar angegriffen.

Es war also erwiesen, dass Salpetersäure die arsenige Säure unter gewissen Umständen nicht vollständig, ja manchmal so gut wie gar nicht oxydiert.

Dass ich bisher stets eine glatte Oxydation erreicht hatte, und dass z. B. auch Matzak, der bei seiner umfangreichen Arbeit auf die gleiche Weise oxydiert hatte, nie eine ähnliche Beobachtung aufgefallen war, ist also nur dem Umstande zuzuschreiben, dass wir gerade die geeignetste Salpetersäure verwendet haben.

Nun findet man in der Literatur wohl erwähnt, dass Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,41 und Siede-

punkt 120,5 Grad spezifische Eigenschaften habe; so schreibt z. B. H. Erdmann (Lehrbuch der anorg. Ch., IV. Aufl. 1906, S. 176):

„Zweifellos enthält aber diese Säure der Hauptsache nach die Verbindung $N(OH)_5$, welche bei höherer Temperatur unter Wasserabgabe teilweise zerfällt. . . . . Auch die Verbindung $NO(OH)_3$ zeigt ihre besonderen Eigenschaften, die von denen der wasserfreien Salpetersäure völlig abweichen: Sie reagiert mit Zellulose unter Abspaltung von einem Molekül Wasser (Knecht); sie zeigt eigentümliche Oxydationswirkungen und setzt sich mit Arsensesquioxyd glatt so um, dass Stickstoff und Arsen den Platz tauschen."

Diese Bemerkung scheint sich aber mehr darauf zu beziehen, dass man mit der Säure von 1,41 und Arsentrioxyd glatt N_2O_3 gewinnen könne.

Dass aber arsenige Säure sich gegen eine wasserfreie Salpetersäure überhaupt „passiv" verhält, und noch mehr, dass eine zwar wasserhaltige aber höher als 68%ige Salpetersäure nur unvollständig oxydiert, dürfte doch überraschend sein.

Dagegen kann man, wie es scheint, durch eine etwas verdünntere als 68%ige Salpetersäure wohl vollständige Oxydation erreichen, bedarf aber eines längeren Zeitaufwandes.

Diese Verhältnisse präzis aufzuklären, hätte mich wohl zu sehr von meinem eigentlichen Ziele entfernt; da ich aber so nicht ganz sicher war, ob ich auf jeden Fall mit der konstant siedenden Salpetersäure vollständige Oxydation erreichen würde, beschloss ich zu einer anderen Oxydationsmethode überzugehen.

Eine nun versuchte alkalische Oxydationsmethode, durch Auflösen der arsenigen Säure in Ammoniak oder Kalilauge und Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd, ging zwar sehr glatt, und hatte auch den Vorteil, dass das Oxydationsprodukt sehr rasch zur Trockne zu bringen war, aber ich kam davon wieder ab, weil die alkalischen Lösungen, um sie kieselsäurefrei zu bekommen, stets frisch

hergestellt werden mussten — was besonders beim Ammoniak umständlich ist —, wenn ich nicht die beim Aufnehmen des Eingedampften stets bleibende Trübung von Kieselsäureflocken immer wieder abfiltrieren wollte, was wieder deshalb unbequem war, weil ich je nach den Anforderungen einer bestimmten Konzentration bei feststehendem Fällungsvolumen gezwungen war, das reichlich benötigte Waschwasser wieder einzudampfen.

Deshalb blieb ich bei der Oxydation in saurer Lösung.

Ich verfuhr dabei so, dass ich nach dem Erwärmen der arsenigen Säure im Kölbchen mit 10 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,41 sobald alles gelöst war, noch 1 ccm konzentrierte Salzsäure zufügte — und zwar nach Abkühlung der Lösung auf Zimmertemperatur — dann erwärmte ich nochmals zirka $^1/_2$ Stunde, bis die Chlorentwicklung aufgehört hatte, spülte erst dann die Lösung in die Porzellanschale und verfuhr weiter wie früher.

Es war anzunehmen, dass bei Verwendung der ohnehin günstigsten Salpetersäure und bei der sehr heftigen Einwirkung der Salzsäure und lebhaften Chlorentwicklung, Garantie gegeben sein würde, dass eine unvollständige Oxydation ausgeschlossen sei.

In der Tat habe ich auch später nie mehr eine gegenteilige Beobachtung gemacht.

Nun erst konnte ich wieder zu meiner oben beabsichtigten Versuchsreihe, Konstatierung des Verhältnisses von Induktionszeiten zu den Resultaten, zurückkehren.

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	Arsenpentasulfid gefunden:	Diff. in mg	Ind. Zt. in Sek.
130.	0,2970	0,4654	0,4648	— 0,6	180
131.	0,2970	0,4654	0,4660	+ 0,6	35
132.	0,2970	0,4654	0,4659	+ 0,5	50
133.	0,2970	0,4654	0,4665	+ 1,1	35
134.	0,2970	0,4654	0,4656	+ 0,2	100
135.	0,2970	0,4654	0,4661	+ 0,7	35
136.	0,2970	0,4654	0,4666	+ 1,2	35

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid		Diff.	Ind. Zt.
		berechnet:	gefunden:	in mg	in Sek.
137.	0,2970	0,4654	0,4674	+ 2,0	30
138.	0,2970	0,4654	0,4657	+ 0,3	35
139.	0,2970	0,4654	0,4656	+ 0,2	25
140.	0,2970	0,4654	0,4661	+ 0,5	55
141.	0,2970	0,4654	0,4661	+ 0,5	35

Aus dieser Reihe ist nun nicht zu viel herauszulesen. Man sieht zwar, dass die Induktionszeiten in den meisten Fällen bei etwa $^1/_2$ Minute liegen, manchmal aber ganz bedeutend davon abweichen. Wohl entsprechen den beiden längsten Induktionszeiten auch die relativ niedrigsten Werte der Reihe, — 0,6 und + 0,2 mg, aber durch andere Versuche wird dieses Bild wieder verwischt.

Dagegen gelang mir eine andere Beobachtung mit zweifelloser Deutlichkeit: Die Versuche mit längerer Induktionszeit zeigten stets mehr Kriställchen. Damit war also wenigstens der eine Anhaltspunkt gewonnen, dass längere Induktionszeit, d. h. anfänglich stärkere Reduktion dieselbe Ursache hatte, wie die Kriställchenbildung. Gelang es mir also, für eines von beiden die Bedingung zu finden, so durfte ich hoffen, auch für das andere die Erklärung zu haben.

Weiterhin schien noch hervorzugehen, dass namhafte Verluste — etwa durch Verflüchtigung von Arsentrichlorid — kaum zu befürchten seien. Davon konnte ich mich aber durch direkte Versuche überzeugen:

Zu diesem Ende brachte ich meine zu fällende Lösung in einen Kolben, der so mit einem absteigenden Liebigschen Kühler verbunden war, dass die entweichenden Gase und Dämpfe lediglich durch ihn Ausgang hatten, und ein anfallendes Filtrat aufgefangen werden konnte. Alle sonstigen Versuchsbedingungen blieben die gleichen wie vorher.

Ich konnte nun bei drei derartig durchgeführten Versuchen (142—44) wohl jedesmal ein opalisierendes Destillat erhalten, darin aber n i e eine Spur Arsen finden. Meine

diesbezüglichen Befürchtungen waren also unbegründet gewesen.

(Selbst als ich in eine salzsaure Lösung von arseniger Säure bei 70 Grad Schwefelwasserstoff einleitete (145) und die Fällung zu Ende führte, war im Destillat keine Spur von Arsen.)

Dagegen enthielt das Destillat etwas Schwefelmilch; auch die Innenseite des Kühlrohres erschien mit einem feinen Schwefelhäutchen überzogen. Dass dieser Schwefel tatsächlich bei der Reduktion der Arsensäure gebildet wurde, und nicht etwa durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft entstanden war, konnte durch einen blinden Versuch leicht nachgewiesen werden. Als ich in die reine Salzsäure, die keine Arsensäure enthielt, bei 70 Grad Schwefelwasserstoff einleitete, bemerkte ich weder in Lösung noch im Kühler oder Destillat die geringste Spur Schwefelausscheidung.

Die übergegangenen Schwefelmengen waren aber so gering, d. h. kaum wägbar, dass ich ihre Berücksichtigung einstweilen ausser acht lassen konnte, zumal, wie eine genaue Beobachtung zeigte, dieselben wesentlich an dem das Becherglas bedeckenden Uhrglas zurückblieben, an dem ich bei scharfem Zusehen fortan einen feinsten milchigen Beschlag bemerkte, der leicht in das Fällungsgefäss zurückgespült werden konnte.

Trotz dieser negativen Beobachtung in bezug auf die Verflüchtigung von Arsentrichlorid, hatte ich aber immer noch stärkstes Interesse daran, die Ursachen der wechselnden Induktionszeiten aufzuklären. Denn einerseits hatte die Frage allgemeine Bedeutung, andererseits ging ja, wie wir gesehen haben, die Kriställchenbildung dazu parallel.

Eine Überlegung zeigte, dass die einzige Bedingung, die noch nicht ganz festgelegt schien, und von der noch etwas zu erwarten sein konnte, der Schwefelwasserstoffstrom war.

Wirklich ergab ein Versuchspaar, das ich qualitativ durchführte (146 und 147), dass bei sehr langsamem An-

fangsstrom die Induktionszeit bedeutend höher war und die Kriställchen wieder relativ sehr häufig.[60])

Damit war der Anlass zur Messung des Schwefelwasserstoffstromes gegeben.

Schon Brauner und Tomicek (l. c.) haben darauf hingewiesen, dass die Stärke des Schwefelwasserstoffstroms eine sehr wesentliche Rolle bei dieser Fällung spiele. Sie meinten aber, man könne damit nichts anfangen, da sich „dieser Hauptfaktor gegenwärtig noch der mathematischen Behandlung entzieht".

Im hiesigen Laboratorium war nun zur Messung von Gasströmen bereits eine Vorrichtung im Gebrauch, die mit völlig zureichender Genauigkeit eine derart einfache Handhabung verbindet, dass sie für diese Zwecke geradezu ideal genannt werden muss. Ich meine das Edelmannsche Differentialmanometer.[61])

Ich eichte dasselbe zunächst für Schwefelwasserstoff mit Marken für 3, $1^1/_2$, 1 und $^3/_4$ Liter pro Minute.

Der Dreiliterstrom erwies sich aus rein praktischen Gründen — weil zu heftig — als unbrauchbar.

Ich begann daher unter sonstiger Einhaltung aller bereits festgelegten Bedingungen mit einer Versuchsreihe unter Verwendung eines Schwefelwasserstoffstroms von $1^1/_2$ Liter pro Minute.[62])

---

[60]) Die Niederschläge erschienen ausserdem sehr voluminös und trockneten bedeutend schlechter als die bei raschem Einleiten erhaltenen.

[61]) Meteorol. Ztschr. 1896 S. 332 Taf. 9 Fig. 1.

[62]) Während ich bisher den grossen, modifizierten Küster'schen Schwefelwasserstoffapparat des Laboratoriums benutzt hatte, ging ich nun zu drei parallel geschalteten Kippapparaten über; ich musste mich nämlich davon überzeugen, dass alle Mittel, die ich versuchte, um dem grossen Apparat einen gleichmässigen Strom abnehmen zu können (Gasdruckregulatorium usw.) vergebens waren, da sie an der wechselnden Entwicklungsintensität in demselben scheiterten. Dagegen war dies nach dem Kippprinzip leicht zu erreichen.

Auch hier wurde das Einleitungsrohr erst in die zu fällende Lösung eingetaucht, wenn bereits die Luft daraus verdrängt war. Schon vorher wurde der Strom auch auf die Marke eingestellt, und zwar unter Berücksichtigung des durch die vorliegende Höhe der Flüssigkeitssäule bedingten Gegendruckes.

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Diff. in mg	Ind. Zt. in Sek.
148.	0,2970	0,4654	0,4660	+ 0,4	32
149.	0,2970	0,4654	0,4648	— 0,6	32
150.	0,2970	0,4654	0,4653	— 0,1	32
151.	0,2970	0,4654	0,4647	— 0,7	34
152.	0,2970	0,4654	0,4653	— 0,1	31
153.	0,2970	0,4654	0,4656	+ 0,2	31
154.	0,2970	0,4654	0,4654	± 0,0	30
155.	0,2970	0,4654	0,4654	± 0,0	36
156.	0,2970	0,4654	0,4650	— 0,4	40
157.	0,2970	0,4654	0,4654	± 0,0	37

In der vorliegenden Versuchsreihe fällt zunächst auf, dass grössere Schwankungen der Induktionszeiten nicht mehr auftreten, ja dass sie vorwiegend ganz überraschend beisammenliegen.

(Ich habe hier, während ich bei der vorhergehenden Reihe mit einer gewöhnlichen Uhr, also etwas abgerundet, die Zeiten bestimmt hatte, eine Stoppuhr verwendet. Dabei machte ich stets die Bemerkung, dass der von mir schon früher geschilderte Endpunkt der Induktionszeit, wenn auch ziemlich an die Person des Beobachters gebunden, von einem und demselben nach kurzer Übung sehr genau konstatiert werden kann. Ein Beweis dafür ist eben die teilweise sehr gute Übereinstimmung auch deswegen, weil ich mich selbst nur mit der Feststellung des Anfangs- und Endpunktes beschäftigte, während die Zeitbestimmung stets von einer anderen Person ausgeführt wurde.)

Auch war die Kriställchenbildung auf ein bisher nicht erreichtes Minimum gesunken.

Endlich sind die erhaltenen Werte vorwiegend so gut, dass ich hoffen durfte, mit Einführung der Schwefelwasserstoffmessung tatsächlich an der Grenze der mit vorliegender Methode erreichbaren Genauigkeit angekommen zu sein.

Als ich aber, um die Methode auf eine grössere Anzahl von Versuchen stützen zu können, weiter arbeitete, erwies sich diese Hoffnung leider aufs neue als trügerisch. Die

Werte nahmen ohne greifbaren Grund rasch ab, und blieben nun beträchtlich unter der Theorie. Hand in Hand damit ging ein stärkeres Wechseln der Induktionszeit, im allgemeinen ein Ansteigen derselben, eine Erscheinung, für die mir jede Erklärung mangelte.

Dabei habe ich während dieser nun folgenden Serie so ziemlich alle meine Arbeitsbedingungen erneut der schärfsten Kontrolle unterzogen; z. B. wieder alkalisch oxydiert, auf durchgegangenen Asbest untersucht, den Niederschlag nach der Fällung $^1/_2$—4 Stunden stehen gelassen, die Thermometer, die Differentialmanometermarken nachgeprüft usw., ohne dem Grund der niedrigeren Werte auf die Spur zu kommen. Als ich auch noch die Waschwässer veränderte, in dem ich bis zum Schluss mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure auswusch statt mit Wasser, erhielt ich, wie die vier letzten Resultate zeigen (175—178), nur noch niedrigere Werte.

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid		Diff.	Ind. Zt.
		berechnet:	gefunden:	in mg	in Sek.
158.	0,2970	0,4654	0,4657	+ 0,3	37
159.	0,2970	0,4654	0,4646	— 0,8	35
160.	0,2970	0,4654	0,4644	— 1,0	32
161.	0,2970	0,4654	0,4644	— 1,0	32
162.	0,2970	0,4654	0,4636	— 1,8	36
163.	0,2970	0,4654	0,4643	— 1,1	36
164.	0,2970	0,4654	0,4643	— 1,1	31
165.	0,2970	0,4654	0,4644	— 1,0	33
166.	0,2970	0,4654	0,4643	— 1,1	37
167.	0,2970	0,4654	0,4639	— 1,5	33
168.	0,2970	0,4654	0,4648	— 0,6	34
169.	0,2970	0,4654	0,4638	— 1,6	37
170.	0,2970	0,4654	0,4643	— 1,1	37
171.	0,2970	0,4654	0,4643	— 1,1	37
172.	0,2970	0,4654	0,4647	— 0,7	44
173.	0,2970	0,4654	0,4639	— 1,5	43
174.	0,2970	0,4654	0,4638	— 1,6	39
175.	0,2970	0,4654	0,4635	— 1,9	45

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Diff. in mg	Ind. Zt. in Sek.
176.	0,2970	0,4654	0,4635	— 1,9	45
177.	0,2970	0,4654	0,4632	— 2,2	50
178.	0,2970	0,4654	0,4637	— 1,7	40

Es war mir klar, dass ein Weiterarbeiten in der Weise keinen Erfolg zeitigen würde, und ich begann zu glauben, dass die früher erhaltenen guten Werte einem günstigen Zufall zuzuschreiben und normaler Weise mit der vorliegenden Methode überhaupt keine guten Resultate zu erzielen seien. Jedenfalls schien es mir das beste, die Versuche auf diesem Gebiet zunächst abzubrechen.

Ich wandte mich daher den Fällungen nach Neher zu, um zu sehen, ob unter Beibehaltung meiner Arbeitsweise in bezug auf Reduktion und Schwefel mit dieser Bestimmungsart etwas zu erreichen sei.

Fällungen nach Neher.

Ich verfuhr nach Neher (l. c.) derart, dass ich die Arsensäurelösung unter Kühlung mit soviel Salzsäure versetzte, dass sie dafür neunfach normal wurde und leitete $1^1/_2$ Stunden in „raschem" Strom ($1^1/_2$ Liter pro Minute wie bei meinen vorhergehenden Versuchen!) Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (18—20 Grad) ein, liess zwei Stunden stehen, filtrierte durch einen Goochtiegel und wusch mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion.

Nun wich ich jedoch von seinen Angaben ab, indem ich nicht mit heissem Alkohol wusch,[63]) sondern den wasserfeuchten Niederschlag direkt trocknete, und zwar

[63]) Bei dieser Gelegenheit habe ich auch noch einmal für das Pentasulfid die Löslichkeit in heissem Alkohol festgestellt. Zwei Goochtiegel mit Arsenpentasulfid wurden in einem Becherglas mit 100 ccm Alkohol $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei der Alkohol auf zirka 60 ccm eindampfte. Es wurde abfiltriert, das wasserklare Filtrat mit Salzsäure stark eingesäuert und in der Wärme Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ich bekam auf diese Weise aus den 60 ccm Alkohol 5,6 mg Arsenpentasulfid.

nicht bei 100 Grad, sondern bei 85 Grad, und nicht im Luftbad, sondern in Kohlensäure, da ich ja kein Interesse daran haben konnte, bereits festgelegte Fehlerquellen unausgeschaltet zu lassen.

Bezüglich Nehers Angaben über die Vorgänge beim Schwefelwasserstoffeinleiten kann ich ihm fast wörtlich zustimmen. Die Induktionszeiten waren im wesentlichen gleichlang wie bei meinen Versuchen nach Bunsen, doch trübte sich hier die Flüssigkeit schneller, blieb aber länger weisslich als dort.

Was aber meine Resultate anbelangt, so sind sie natürlich ganz anders, als bei Neher.

Das ist auch nicht zu verwundern, denn ich bin ja in wesentlichen Punkten von seiner Arbeitsweise abgewichen. Merkwürdiger ist allerdings, dass Nehers Versuche so vorzügliche Werte aufweisen, nachdem sie doch nachweisbar mit Fehlern behaftet sind. Doch darüber werde ich später sprechen.

Auf keinen Fall ist aber die Fällung aus starker Salzsäure in der Kälte so schlecht, wie Leher sie gemacht hat; und ich bin auch in der Lage, aufzuklären, warum er zu so ungünstigem Urteil kam.

Ich führe zuerst meine Versuche auf:

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Diff. in mg	Ind. Zt. in Sek.
179.	0,2970	0,4654	0,4664	+ 1,0	38
180.	0,2970	0,4654	0,4670	+ 1,4	38
181.	0,2970	0,4654	0,4586	— 6,8	33
182.	0,2970	0,4654	0,4600	— 5,4	32
183.	0,2970	0,4654	0,4676	+ 2,2	33
184.	0,2970	0,4654	0,4669	+ 1,5	31
197.[64])	0,2970	0,4654	0,4682	+ 2,8	51
198.	0,2970	0,4654	0,4671	+ 1,7	40

In dieser Reihe müssen am meisten die plötzlichen

[64]) Dieses Versuchspaar wurde zeitlich viel später ausgeführt, daher auch mit reinem Schwefelwasserstoff (s. unten), wird aber der Uebersicht halber hier eingereiht.

starken Minusdifferenzen unter 181 und 182 auffallen. Sie klärten sich einfach auf. Durch ein Versehen war bei diesem Versuchspaar der Kohlensäureapparat, dem ich den Gasstrom beim Trocknen entnahm, mit konzentrierter, statt wie bisher mit 4fach normaler Salzsäure gefüllt worden, so dass beim Trocknen also Chlorwasserstoff in den Thermostaten einströmte, der natürlich auch von der Schwefelsäure in der Trockenflasche nicht zurückgehalten worden war. Es wird also auf diese etwas unfreiwillige Weise sehr schön demonstriert, dass Salzsäure im Trockenstadium höchst ungünstig wirkt, indem offenbar eine Rückwirkung des Chlorwasserstoffes auf das Arsensulfid eintritt, so dass sich Arsentrichlorid bildet und verflüchtigt. Dies ist auch eine schöne und überraschende Aufklärung meiner Beobachtung unter 117 und 118, dass beim Auswaschen mit 10-tel norm. Salzsäure und beim Trocknen der somit salzsäurefeuchten Niederschläge niederere Werte erhalten werden. Man muss also stets vor dem Trocknen die Salzsäure durch Wasser verdrängen. Um sicher zu gehen, habe ich fortan trotz der Verwendung von 4fach normaler Salzsäure im Kohlensäureapparat noch eine Waschflasche mit Wasser eingeschaltet.

Alle übrigen, normal verlaufenen Versuche der vorstehenden Reihe stimmen aber darin überein, dass sie zu hohe Werte lieferten.

Doch muss noch ein Versuch hervorgehoben werden, nämlich No. 197.

Da ich vermutet hatte, dass die schlechten Erfahrungen Lehers mit dieser Methode in erster Linie auf die Stromstärke zurückzuführen seien, bin ich mit dem Schwefelwasserstoff bei diesem Versuche auf 1 Liter pro Minute heruntergegangen.

(Es sei mir bei dieser Gelegenheit eine Bemerkung gestattet: Sicher hat Leher die Nehersche Angabe, man müsse „einen raschen Strom“ einleiten, befolgt. Aber abgesehen von der etwas ungewissen Angabe, ist es ausserordentlich schwer, nach dem Augenmasse die Gasstromstärke zu schätzen. Ich hatte doch bei den ins-

gesamt ca. 250 Schwefelwasserstofffällungen im Verlaufe dieser Arbeit sehr reichlich Gelegenheit mich in dieser Schätzung zu üben, ich musste aber an Hand des Differentialmanometers die Erfahrung machen, dass man sich hierbei leicht um das Doppelte, ja Dreifache irren kann. Es ist dies ein zwingender Grund zur Einführung des Instrumentes einerseits, und zu genaueren Angaben andererseits, als es „schwach", „mässig", „flott", „stark", „stürmisch" usw. sind, überall da, wo es eben darauf ankommt. Ich bin sicher, dass ein nicht geringer Teil der Widersprüche der aufgeführten Spezialliteratur hierin seinen Ursprung hat.)

Was ich erwartet hatte, trat ein. Ich beobachtete bei diesem Versuch, was Leher der Neherschen Methode vorwirft: Besonders schlechtes Filtrieren, trüb Durchgehen, unvollständige Fällung.[65]) Sogar nach jetzt wiederholtem sehr „stürmischem" Einleiten von Schwefelwasserstoff in das trübe Filtrat bekam ich wiederum ein trübes stark arsenhaltiges Filtrat,[66]) (während die übrigen Fällungen nach Neher zwar auch etwas getrübte, aber arsenfreie Filtrate geliefert hatten!), und erst als ich etwas verdünnte und nun bei 70 Grad einleitete, bekam ich ein reines Filtrat,[67]) und nun nach Vereinigung aller Fällungen im ganzen doch ein beträchtliches Plus.

Analog erkläre ich mir auch Brauner und Tomiceks Urteil über die Fällung aus kalter Lösung; bei ihnen dürfte noch dazu kommen, dass sie die Säurekonzentration zu niedrig gewählt haben.

Weiterhin ist besonders interessant, dass ich bei den Versuchen 197 und 198 vor der Fällung die neunfach normal salzsaure Arsensäurelösung $1^1/_2$ Stunden auf 70 Grad erhitzte, dann erst wieder abkühlte und Schwefelwasserstoff einleitete und verfuhr wie sonst.

Trotzdem ergab sich ein Plus von 2,8 bzw. 1,7 mg!

---

[65]) Ich verweise auch auf die längere Induktionszeit!

[66]) Dies beweist zugleich, dass es auf die Stromstärke bei Beginn des Einleitens ankommt.

[67]) Das spricht für die Ueberlegenheit der Fällung aus heisser Lösung!

Neher sagt nun:

Vielleicht bildet sich in so konzentrierter salzsaurer Lösung ($^2/_3$ konzentrierte Salzsäure = ca. 8 fach normal!) ein höheres Chlorid des Arsens; dafür spricht, dass man aus solchen Lösungen eines Arseniates in starker Salzsäure Arsentrichlorid überdestillieren kann; dieses denkt er sich entstanden, aus dem Arsenpentachlorid, das — „wie man der Analogie nach von Arsenpentachlorid zu erwarten hat" — in der Hitze sich zersetze. Deshalb darf eben vor und während der Fällung nicht erwärmt werden, denn „selbst die Wärme, welche sich entwickelt, wenn man zwei Teile konzentrierte Salzsäure auf einmal zu der wässerigen Lösung eines Arseniates zumischt, reicht aus, um unbefriedigende Resultate zu veranlassen". Und in der Tat sei eine Reihe von Versuchen dadurch, dass dies vernachlässigt worden war, verunglückt und habe um einige Milligramme zu niedrige Resultate ergeben.

Wenn dies nun wirklich den Tatsachen entspräche, so hätte doch mein obiges Versuchspaar ganz unverhältnismässig grosse Verluste ergeben müssen! Denn wenn man schon 20 Grad nicht ohne Verflüchtigung übersteigen darf, so muss eine solche doch bei $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 70 Grad schon sicherlich sehr bemerkbar sein.

Wenn Neher für seine Annahme Belegversuche, bei denen sich bei Siedhitze w ä h r e n d d e s S c h w e f e l w a s s e r s t o f f e i n l e i t e n s Arsen verflüchtigte, oder die bekannte Trennung und Verflüchtigung des Arsens im Schwefelwasserstoffstrom aus siedender starksalzsaurer Lösung ins Feld führen will, so ist das doch ein ganz a n d e r e r Fall da die Reduktionswirkung des Schwefelwasserstoffs dazu kommt. Daraus ableiten zu wollen, dass auch eine reine salzsaure Arsensäurelösung sich beim Erhitzen zersetze, halte ich für nicht logisch.

Wie die Verhältnisse wirklich liegen, muss also Nehers Aengstlichkeit, beim Mischen der Lösung mit Salzsäure z. B., doch höchst unnötig erscheinen.

In bezug auf die Existenz eines Arsenpentachlorids aber ist zu bemerken:

Ch. Baskervill und H. H. Benett[68]) wollen durch Einleiten von Chlor in mit fester Kohlensäure gekühltes Arsentrichlorid Arsenpentachlorid hergestellt haben, das bei —40 Grad gelbe Kristalle bildet, während

Warren Rufus Smith und J. E. Hora[69]) erklären, was die obigen erhielten, sei lediglich Chlor, in Arsentrichlorid gelöst, gewesen.

Arsenpentachlorid existiere überhaupt nicht.[70])

Jedenfalls geht daraus aufs neue hervor, dass Arsenpentachlorid bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen nicht existiert, und die aus seiner Annahme abgeleiteten Schlüsse unzutreffend sind.

Endlich halte ich die obigen Versuche für einen erneuten Beweis dafür, dass eine reduzierende Einwirkung der Salzsäure auf Arsensäure nicht stattfindet, denn sonst würden doch wohl keine zu hohen Resultate haben eintreten können.

Nach alledem muss man überhaupt annehmen, dass Arsensäure und Salzsäure bei Temperaturen bis zu 70 Grad gar nicht aufeinander einwirken (im Gegensatz zur arsenigen Säure!), sondern einfach nebeneinander bestehen bleiben. —

Wenn ich nun trotz einiger günstigerer Erfahrungen als sie meine Vorgänger zum Teil mit der Fällung in der Kälte gemacht haben, wieder von ihr abzuweichen bestrebt war, so liegen die Gründe dafür hauptsächlich darin, dass sie entschieden langwieriger ist als die in der Hitze (längeres Schwefelwasserstoffeinleiten, 2 stündiges Stehenlassen, schlechtes Filtrieren!), und dass ich vor allem nicht hoffen durfte, die zu hohen damit erhaltenen Werte verhindern oder rektifizieren zu können.

Wollte ich aber einerseits nicht zur Bunsenschen Fällung zurückkehren, andererseits die Nehersche nicht beibehalten, so lag der Gedanke nahe, zwischen den

[68]) Centralbl. 1903 I. 126.

[69]) Centralbl. 1904 II. 500.

[70]) Demnach wäre die entgegenstehende Angabe in Erdmanns Lehrbuch zu berichtigen!

beiden Methoden Bedingungen zu suchen, die für die Fällung am günstigsten sein würden.

Denn wenn die Nehersche die Neigung zeigte konstant zu hohe, die Bunsensche konstant zu niedrige Resultate zu ergeben, konnte man die Hoffnung nicht von der Hand weisen, dass ein gutes Mittel dazwischen läge.

Ich nenne diese Methode der Einfachheit halber „kombinierte".

Versuche mit der kombinierten Methode.

Zwischen 4fach normaler und 9fach normaler Salzsäure, und zwischen 70 und 20 Grad liegt ein Mittel bei 6,5fach normaler Salzsäure und 45 Grad.

Das derart angestellte Versuchspaar (No. 185 und 186) ergab zuerst — 1,7 bzw. — 1,0 mg und etwas höhere Induktionszeit als bei den Bunsenschen Fällungen (in beiden Fällen 40 Sekunden).

Da die Filtrate aber nach 36 Stunden sich trübten, nahm ich Nachfällungen vor, durch die die Resultate dann auf + 0,5 bzw. + 0,8 mg zu stehen kamen.

Da also einstündiges Schwefelwasserstoffeinleiten bei diesen Bedingungen noch nicht genügte, konnten sie nicht in Betracht kommen.

Nun begann ich mit dem unteren Grenzfall: 4fach normaler Salzsäure und 20 Grad (No. 187 und 188).

Beim ersten Versuch dieser Art (187) war die Lösung nach 5 Minuten Schwefelwasserstoffeinleiten noch völlig klar, nach 10 Minuten trat eine schwache weisse Trübung auf, die nach 15 Minuten noch zu keinem gelblichen Niederschlag geführt hatte.

Da der Versuch in dieser Weise fortgesetzt aussichtslos erschien, wich ich nun von meinem ursprünglichen Programm ab, und begann zu erhitzen. Erst bei 60 Grad (und im ganzen 20 Minuten Einleitungsdauer) sah der Niederschlag normal aus. Ich leitete nun noch 20 Minuten ein, und behandelte dann den Niederschlag wie sonst.

Bei 188 begann ich mit dem Einleiten und Erhitzen

zugleich. Wieder erst bei 60 Grad (nach 8 Minuten) war das Aussehen des Niederschlags wie sonst.

Resultate: (187) — 3,1 mg; (188) — 1,8 mg.

Ich kehrte also zurück zu 6,5 fach normal und 45 Grad, erhitzte aber um Nachfällungen vorzubeugen die letzten 5 Minuten der Einleitungsstunde auf 70 Grad. So gedachte ich die eventl. Vorteile einer niedrigeren mit denen der höheren Temperatur (vollständige Fällung!) durch diese Doppeltemperatur zu vereinigen.

Ein gleiches Versuchspaar führte ich bei 6fach normaler Salzsäure durch.

Vers.No.	Einw.	Arsenpentas. berechn.:	Arsenpentas. gefunden:	Diff. i. mg	HCl-Konz.	Ind. Zeit i. Sek.
189)	0.2970	0,4654	0,4659	+0,5	6,5 n	40
190)	0,2970	0,4654	0,4658	+0,4	6,5 n	40
191)	0,2970	0,4654	0,4645	—0,9	6 n	60
192)	0,2970	0,4654	0,4647	—0,7	6 n	50

Die Paare stimmten untereinander so gut überein, und wichen gegeneinander sowohl in den Resultaten, wie in der Induktionszeit so deutlich ab, dass es sofort auffallen musste.

Diese strenge Unterscheidung nur durch die differierende Normalität der Salzsäure ($^1/_2$ Normalgewicht im Liter) zu erklären, schien mir gar nicht wahrscheinlich. Ich war vielmehr geneigt wieder an das Auftreten einer unbekannten Komplikation zu glauben, durch die die beiden Paare sich unterschieden. Ich durchdachte also noch einmal alle Bedingungen auf das genaueste.

Das einzige, was sich dabei ergab, war, dass ich den Schwefelwasserstoff zwar stets bisher gemessen, aber noch nicht auf Beimengungen indifferenter Gase, im besonderen von Wasserstoff, untersucht hatte. Obwohl ich nicht an eine stärker wechselnde Zusammensetzung glaubte, wollte ich dies doch nachholen, denn es war klar, dass eine einigermassen beträchtliche Verunreinigung des Schwefelwasserstoffs durch Herabsetzen des Partialdruckes seine Wirkung beeinträchtigen musste.

Ich untersuchte also den von meinen Kippapparaten (die seit dem letzten Fällungspaar nicht wieder benützt

oder gefüllt worden waren) gelieferten Schwefelwasserstoff.

Da ergab sich die überraschende Tatsache, dass er nur zu einem Drittel seines Volumens aus Schwefelwasserstoff bestand, während die anderen beiden wesentlich Wasserstoff waren.

Als ich nun sofort umfassende Versuche mit unserem Schwefeleisen anstellte, zeigte sich, dass der vorliegende zwar ein extremer Fall war, (der aber doch noch zweimal auftrat), dass aber der entwickelte Schwefelwasserstoff im allgemeinen unregelmässig schwankend zwischen 2 und 50 % Verunreinigungen, hauptsächlich Wasserstoff enthielt.

Und auch als ich mir von verschiedenen Firmen Schwefeleisen verschaffte, wurde das Verhältnis nicht viel besser; ein Drittel Wasserstoff war öfters besonders nach längerer Benützung desselben Schwefeleisens zu konstatieren.[71])

Wenn nun auch die stärksten Verunreinigungen zu den selteneren Fällen gehören, so liegt es doch klar zutage, dass eine Messung der Stromstärke eines in der Zusammensetzung leicht wechselnden Gases nur einen recht bedingten Wert haben kann und dass daher die daraus gezogenen Schlüsse wie überhaupt die ganze Arbeitsweise, mit einer unerträglichen Ungewissheit behaftet waren.

Da ich aber nicht hoffen durfte, in absehbarer Zeit zu einem einwandfreien Schwefeleisen zu kommen und eine Unterbrechung meiner Arbeiten untunlich war, musste ich zu einem anderen Ausgangsmaterial für Schwefelwasserstoff greifen.

Ich fand dies in den nach Otto hergestellten Schwefelcalciumwürfeln.

Ich habe damit ausgezeichnete Erfahrungen gemacht.

---

[71]) Eine ähnliche Beobachtung fand ich hierauf in der Literatur: F. W. Küster und G. Dahmer (Zt. anorg. Ch. **33**. 106) fanden, dass der ihrem grossen Laboratoriumsapparat entstammende Schwefelwasserstoff durchschnittlich 9% Verunreinigungen, hauptsächlich Wasserstoff, enthielt.

Der sich aus den einmal angefeuchteten Würfeln mit Salzsäure (ca. 6fach normal!) entwickelnde Schwefelwasserstoff entsteht in regelmässigem, wenn nötig sehr raschem Strom, und enthält stets nur unter 1% Verunreinigungen, wesentlich Kohlensäure. Dabei scheint sich das Material, wenn gut verschlossen aufbewahrt, sehr lange zu halten, denn ich bekam anfänglich ein mehrere Jahre altes, das kaum schlechter war als frisches.[72])

Alle meine späteren Fällungen sind also mit Schwefelwasserstoff aus Schwefelcalcium hergestellt. —

Es ist selbstverständlich, dass ich nun wieder mit einigen Versuchen auf die Bunsensche Fällung zurückgreifen musste, denn es war immerhin möglich, dass z. B. die vorübergehend günstigere Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs die vorübergehend guten Werte bedingt hatte und umgekehrt.

Dies konnte jedoch nicht bewiesen werden, denn ein ganz wie früher, nur mit reinem Schwefelwasserstoff durchgeführtes Versuchspaar ergab dieselben niederen Werte wie sie früher vorwiegend waren.

Merkwürdig ist dagegen, dass ein zweites ganz analoges Versuchspaar nur mit halbstündigem statt mit ganzstündigem Schwefelwasserstoffeinleiten, das zuerst noch stärkere Fehlbeträge ergeben hatte, nach Hinzufügung der durch die kürzere Einleitungsdauer notwendig gewordenen Nachfällungen (4,3 bzw. 1,9 mg) entschieden höhere Werte lieferte.[73])

---

[72]) Einen, allerdings für die Praxis recht wesentlichen Nachteil hat es leider, das ist die relativ geringe Ausgiebigkeit und der dadurch noch mehr hervortretende hohe Preis. Das Kilogramm kostet im Handel 3.30 ℳ (detail Preis 5 ℳ) und der Schwefelwasserstoff für ein Versuchspaar kam z. B. bei einem Strom von 1½ Liter pro Minute und einstündiger Einleitungsdauer auf 5 bis 6 ℳ zu stehen.

Es dürfte deshalb interessieren, dass es nachträglich gelungen ist, auf Anregung bei der Fabrik (Schuy's Nachfolger, chemische Fabrik Doos bei Nürnberg) für das hiesige Laboratorium ein Schwefeleisen zu beschaffen, das in Hinsicht auf Reinheit des entwickelten Schwefelwasserstoffs dem Schwefelcalcium nicht mehr nachsteht.

[73]) Ich habe deshalb hier die Einleitungsdauer variiert, weil ich oben (siehe die Versuche 185 und 186) die Bemerkung gemacht hatte,

Ich führe die vier Versuche auf:

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Diff. in mg	Ind. Zt. in Sek.
193.	0,2970	0,4654	0,4641	— 1,3	34
194.	0,2970	0,4654	0,4642	— 1,2	37
195.	0,2970	0,4654	0,4662	+ 0,8	35
196.	0,2970	0,4654	0,4659	+ 0,5	30

Da der einzige bleibende Unterschied zwischen beiden Versuchspaaren der war, dass einmal eine halbe, einmal eine Stunde eingeleitet worden war, bleibt nur der Schluss übrig, dass die längere Einleitungsdauer ungünstig wirkt. Da sie aber andererseits zur Vermeidung von Nachfällungen unbedingt nötig erscheint, glaubte ich einen neuen Grund zu haben, von der 4fach normalen Konzentration zugunsten einer höheren abzuweichen.[74])

Ich kehrte also jetzt zu meinen Versuchen, zwischen 4fach normaler und 9fach normaler Salzsäure einerseits und zwischen 70 und 20 Grad andererseits die geeignetsten Verhältnisse zu suchen, zurück.

Dabei war folgendes in Erwägung zu ziehen:

1. Je kürzere Einleitungsdauer zur Fällung genügte, desto günstiger musste es sein.

2. Damit musste womöglich auch eine kürzere Induktionszeit zu verbinden sein, was nach allem früher gesagten auch von Vorteil sein würde.

3. Eine solche Beschleunigung der Fällung war zu erzielen:

a) durch höhere Säurekonzentration.

---

dass je nach Temperatur und Konzentration die Einleitungsdauer verlängert werden muss, es also auch interessieren musste, ob und wann man eine Abkürzung vornehmen durfte.

[74]) Nachdem also auch die Verwendung reinen Schwefelwasserstoffs aus der vierfach normalen Salzsäure keine besseren Resultate bedingte, bin ich gezwungen anzunehmen, dass die dabei vorübergehend erzielten sehr guten Werte ein Spiel des Zufalls waren, zumal den acht wirklich guten ca. die dreifache Anzahl konstant zu niedriger gegenüberstehen.

(Hier folgten nun auch die bereits aufgeführten Fällungen nach Neher, No. 197 und 198).

Denn bei vierfach normaler und 70 Grad war in einer halben Stunde noch keine völlige Fällung erzielt worden. Dagegen wurde dies bei einem Versuchspaar aus 6,5 fach normaler Salzsäure erreicht, trotzdem wie früher nur die letzten 5 Minuten auf 70 Grad erhitzt wurden, die übrigen 25 Minuten auf 45 Grad.

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	gefunden:	Diff. in mg	Ind. Zt. in Sek.
199.	0,2970	0,4654	0,4664	+ 1,0	35
200.	0,2970	0,4654	0,4670	+ 1,4	36

b) durch höhere Temperatur. (S. die Versuche No. 187 und 188.)

Säurekonzentration und Temperatur, die sich also gewissermassen gegenseitig vertreten konnten, hatten aber nach obenhin sichere Grenzen, da man ja bei Siedetemperatur und sehr starker Salzsäure bekanntlich auch 5-wertiges Arsen im Schwefelwasserstoffstrom verflüchtigen kann.

Es war also die Frage zu entscheiden, wie hoch man mit Konzentration und Temperatur gleichzeitig steigen durfte.

Ueber 70 Grad hinauszugehen schien mir nach früheren Erfahrungen (Kriställchenbildung!) schon nicht angängig. Unter 70 Grad schienen die Fällungen nur bei ziemlich hoher Salzsäurekonzentration ohne Nachfällungen ausführbar (wenn man nicht sehr lange einleiten wollte). Bei 70 Grad aber höhere Konzentration anzuwenden wagte ich zunächst noch nicht.

Ich half mir fürs erste wieder derart, dass ich wie früher 2 Temperaturen verwendete, indem ich 25 Minuten bei 45 Grad und zum Schluss 5 Minuten bei 70 Grad Schwefelwasserstoff einleitete. Die Einleitungsdauer blieb also stets $^1/_2$ Stunde. Dazu steigerte ich die Säurekonzentration je um ein halbes Normalgewicht pro Liter.

Vers.-No.	Einw.	Arsenpentas. berechn.:	gefunden:	Diff. i. mg	HCl-Konz.	Ind. Zeit i. Sek.
201)	0,2970	0,4654	0,4654	± 0,0	5,5 n	65
202)	0,2970	0,4654	0,4646	− 0,8	5,5 n	61

Vers.-No.	Einw.	Arsenpentas. berechn.:	Arsenpentas. gefunden:	Diff. i. mg	HCl-Konz.	Ind. Zeit i. Sek.
203)	0,2970	0,4654	0,4654	± 0,0	5,5 n	63
204)	0,2970	0,4654	0,4634	— 2,0	5,5 n	47
205)	0,2970	0,4654	0,4652	— 0,2	6 n	51
206)	0,2970	0,4654	0,4663	+ 0,7	6 n	37
207)	0,2970	0,4654	0,4649	— 0,5	6 n	34
208)	0,2970	0,4654	0,4658	+ 0,4	6 n	38
209)	0,2970	0,4654	0,4664	+ 1,0	6,5 n	35
210)	0,2970	0,4654	0,4662	+ 0,8	6,5 n	36

Die Werte bei 5,5 fach normaler Salzsäure sind also teilweise sehr gut, 2 aber zu niedrig. Diese ergaben auch tatsächlich Nachfällungen. Die Vollständigkeit der Fällung erschien also in dieser Konzentration bei nur halbstündigem Einleiten noch unsicher. Die Fällungen von 6 fach normaler Salzsäure an waren vollständig: 6,5 fach normale Salzsäure ergab aber merkwürdigerweise schon wieder Plusdifferenzen.

Ich gedachte daher bei 6 fach normaler Salzsäure zu bleiben, und es doch mit der konstanten Temperatur von 70 Grad zu versuchen, damit musste ich doch ganz sicher vollständige Fällung erreichen.

Und diesmal zeigte mir schon der Verlauf des ersten Versuchspaares, dass ich definitiv das richtige getroffen hatte.

Die Induktionszeiten waren kürzer als je zuvor, die Fällung begann in der klaren Lösung unvermittelt mit einer plötzlichen Ausscheidung grobflockigen Niederschlags (hier war also der Endpunkt der Induktionszeit zugleich der Augenblick des ersten Auftretens von Niederschlag), ohne dass die geringste sichtbare Schwefelausscheidung vorhergegangen war (so fehlte auch völlig die früher erwähnte zarte Schwefelmilchausscheidung am bedeckenden Uhrglas!), und der bisher stets unter dem Flüssigkeitsniveau beobachtete grün-gelbe Beschlag am Einleitungsrohr, Boden etc. trat nicht auf, so dass der Niederschlag ohne Federfahne, durch Ausspülen allein auf das Goochfilter zu bringen war. Dabei filtrierten die 300 ccm in ca. 2 Minuten durch den Goochtiegel, und Filtrieren, Ausspülen und Auswaschen bis zum Ver-

schwinden der Chlorreaktion beanspruchten zusammen nur ungefähr 25 Minuten. Das einzige was unvorteilhafter an diesem Niederschlag war, war die längere Trockendauer, eine Folge der grobflockigen Ausscheidung und des dadurch bedingten merklich grösseren Volumens des Niederschlags.

Alles in allem aber zeigten diese Fällungen ein Bild wie es auch nur annähernd so günstig früher nie erschienen war.

Und was die Niederschläge versprachen, das hielten die Resultate: sie sind — besonders in Rücksicht auf die relativ grosse Niederschlagsmenge — wohl entschieden gut zu nennen, und ich glaube, dass bei diesen, wie sich zeigt, so schwer sicher in wägbare Form zu bringenden Niederschlägen eine noch höhere Genauigkeit nicht zu erreichen und zu verlangen ist.

Ich lasse die Werte folgen:

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet:	Arsenpentasulfid gefunden:	Diff. in mg	Ind. Zt. in Sek.
211.	0,2970	0,4654	0,4650	— 0,4	20
212.	0,2970	0,4654	0,4651	— 0,3	23
213.	0,2970	0,4654	0,4658	+ 0,4	19
214.	0,2970	0,4654	0,4656	+ 0,2	22
215.	0,2970	0,4654	0,4658	+ 0,4	22
216.	0,2970	0,4654	0,4654	± 0,0	23
217.	0,2970	0,4654	0,4656	+ 0,2	19
218.	0,2970	0,4654	0,4654	± 0,0	19
219.	0,2970	0,4654	0,4651	— 0,3	19
220.	0,2970	0,4654	0,4657	+ 0,3	19
221.	0,2970	0,4654	0,4647	— 0,7	18
222.	0,2970	0,4654	0,4652	— 0,2	17
223.	0,2970	0,4654	0,4651	— 0,3	17
224.	0,2970	0,4654	0,4655	+ 0,1	18

Zu dieser Reihe muss ich noch verschiedenes bemerken:

1. Sind wesentliche Mengen von Arsensäure in der Lösung, so genügt es unter obigen Bedingungen sogar

nur 15 Minuten Schwefelwasserstoff einzuleiten (und ist dann einer längeren Einleitungsdauer natürlich vorzuziehen!). Beweis dafür sind die Versuche 219 bis 224, die trotz nur viertelstündigen Einleitens nicht die geringsten Nachfällungen ergaben.

Sind dagegen nur sehr geringe Mengen Arsen aus einem grösseren Flüssigkeitsvolumen zu fällen, so muss man 3 Bedingungen unbedingt einhalten: 70 Grad, 6fach normale Salzsäure und mindestens einstündiges Schwefelwasserstoffeinleiten. Ich habe mich überzeugt, dass man, wenn etwa nur wenige Milligramme in der Lösung sind, eine halbe Stunde einleiten kann, ohne den geringsten Niederschlag zu bemerken (höchstens tritt eine weissliche Trübung auf!), während nach der zweiten halben Stunde ein deutlicher gelber Niederschlag entstanden ist.

Selbstverständlich habe ich, als ich dies bemerkt hatte, sofort meine Filtrate und Waschwässer auf diese Weise aufs neue untersucht. Und ich muss meine früheren Angaben auf Grund dessen berichtigen:

In den Filtraten konnte ich zwar auch auf diese Weise (sofern die Bedingungen obiger Versuchsreihe eingehalten wurden) nicht die Spur Arsen finden.

Dagegen ist das Pentasulfid in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich. Aus den Waschwässern erhielt ich so tatsächlich einen, wenn auch äusserst geringen Niederschlag, der nach einem Mittel einer grösseren Menge Waschwasser ca. 0,2 mg Arsenpentasulfid pro 100 ccm ausmachte.

Bemerkenswert ist, dass diese Zahl sich auch nicht günstiger gestaltet, wenn man zehntel normale Salzsäure, einfach normale Salzsäure, zehntel normale Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gesättigt, einfach normale Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gesättigt oder Schwefelwasserstoffwasser anwendet. Da man ausserdem bei Verwendung von Salzsäure diese am Schlusse vor dem Trocknen doch wieder wegwaschen muss (s. oben!), blieb ich beim einfachsten und angenehmsten Waschmittel, beim kalten

Wasser. Warum die kleinen dadurch bedingten Verluste die Resultate nicht merkbar beeinflussen, werde ich später zu erklären suchen.

Dagegen habe ich bei dieser Gelegenheit Versuche über die Einwirkung heissen Wassers auf Arsenpentasulfid angestellt, auf Grund deren ich Lehers Angaben über das Trisulfid auch auf das Pentasulfid erweitern muss. Auch dieses wird durch heisses Wasser hydrolisiert und man kann in solchen Waschwässern sehr beträchtliche Mengen Arsen wieder ausfällen.

2. Immer wieder hatte ich die Niederschläge auf Beimengungen von Kriställchen untersucht. Wenn sie schon mit Beginn der Schwefelwasserstoffmessung deutlich abgenommen hatten, so waren in den Niederschlägen der letzten Versuchsreihen so gut wie keine mehr zu konstatieren, denn ich musste suchen um einzelne Individuen zu entdecken.

War es mir somit gelungen ihre Bedeutung in analytischer Beziehung auszuschalten, so möchte ich doch noch an dieser Stelle zusammenfassen, was ich darüber in Erfahrung bringen konnte:

Arsenige Säure kann nach Entstehung und Aussehen nicht in Betracht kommen. Es sind also perlmutter- bis fettglänzende Blättchen, die im allgemeinen mit höherer Temperatur (über 70 Grad!) und langsamerem Schwefelwasserstoffstrom (daher auch bei gleichbleibender Temperatur und Salzsäurekonzentration mit der Induktionszeit!) an Zahl und Grösse zunehmen, während höhere Salzsäurekonzentration ihrer Bildung wieder entgegenzuwirken scheint. Da selbst in den Fällen, wo ich von relativer Häufigkeit und Grösse sprach, makroskopisch nichts zu erkennen war, gelang es mir leider nicht, sie in analysierbare Form zu bringen, zumal auch Versuche, sie auf chemische Weise vom Arsenpentasulfid zu trennen, fehlschlugen.

Man kann vielleicht annehmen, dass es sich hier um ein bei seiner Bildung von ganz speziellen Bedingungen abhängendes Zwischenprodukt ähnlich den von Mc Cay

(l. c.) nachgewiesenen Sulfoxyarsensäuren handelt, das wegen seines spärlichen Auftretens noch nicht näher bekannt ist. —

Da ich jetzt also eine Arbeitsweise kannte, die gute Resultate verbürgte, und andererseits imstande war, alle früheren Fehlerquellen auszuschalten, lag es mir daran, nochmals genaue Versuche über den Einfluss des Schwefelwasserstoffs auf die Fällung anzustellen.

Vor allem war es wesentlich, zu wissen, wie eine starke Verunreinigung (Verdünnung) des Schwefelwasserstoffs auf die Resultate wirkte.

Deshalb wurde:

1. Ein Versuchspaar mit einem $1^1/_2$ Literstrom pro Minute gefällt, der zur Hälfte aus Kohlensäure bestand.

2. Ein Versuchspaar mit einem Strom der ebenso zur Hälfte aus Wasserstoff bestand.

3. Ein Versuchspaar mit einem unverdünnten Schwefelwasserstoffstrom, der aber wie bei den beiden anderen Paaren auch nur $^3/_4$ Liter pro Minute lieferte.

Bei allen 6 Versuchen waren trotz nur $^1/_4$ stündigen Einleitens die sorgfältigst untersuchten Filtrate tadellos.

Vers.-No.	Einw.	Arsenpentas. berechn:	Arsenpentas. gefunden:	Diff. i. mg	Ind. Zt. i. Sek.	Gasstrom[75])
225)	0,2970	0,4654	0,4646	— 0,8	35	m. Kohlens. verd.
226)	0,2970	0,4654	0,4647	— 0,7	36	„ „ „
227)	0,2970	0,4654	0,4640	— 1,4	32	„ Wasserst. verd.
228)	0,2970	0,4654	0,4638	— 1,6	34	„ „ „
229)	0,2970	0,4654	0,4660	+ 0,4	26	„ $^3/_4$ l unverd.
230)	0,2970	0,4654	0,4660	+ 0,4	25	„ $^3/_4$ l „

Diese kleine Reihe, deren Werte paarweise vorzüglich beieinander liegen, ist sehr instruktiv.

Man sieht, dass auch ein $^3/_4$ Liter Strom pro Minute bei einer Einleitungsdauer von 15 Minuten genügt, um vollständige Fällung zu erzielen, dass die Resultate nicht wesentlich abweichen von den mit $1^1/_2$ Liter gefällten,

---

[75]) Das verdünnende Gas wurde ebenfalls mit dem Differentialmanometer gemessen. Dasselbe muss natürlich für Gase mit wesentlich verschiedener Dichte eigens geeicht werden.

und dass auch die Induktionszeiten nur wenig länger sind, sobald nur das Gas unverdünnt ist.

Wenn man aber die selbe Schwefelwasserstoffmenge in der Zeiteinheit verdünnt mit einem anderen Gase einströmen lässt, so sinken die Resultate, und steigen die Induktionszeiten.

(Der Eintritt des Endpunktes der letzteren ist übrigens dabei auch unschärfer als sonst!)

Und zwar sind die Minusdifferenzen bei Verwendung von Wasserstoff zur Verdünnung gerade doppelt so gross als bei Kohlensäure. Vielleicht kommt beim Wasserstoff zu der an und für sich ungünstigen Verdünnungswirkung noch eine Reduktionswirkung, kaum zwar durch den molekularen Wasserstoff (sonst müssten die Fehler auch wohl ganz bedeutend grösser sein!), sondern durch die den aus Eisen entwickelten Wasserstoff stets begleitenden Verunreinigungen.

Damit stünde in Einklang, dass gegenüber der Kohlensäure als Verdünnungsmittel wohl die Resultate, nicht aber die Induktionszeiten wesentlich verschieden sind. Jedenfalls muss man aber stark verunreinigten Schwefelwasserstoff vermeiden.

Andererseits möchte ich ein Herabgehen in der Stromgeschwindigkeit unter $^3/_4$ Liter pro Minute widerraten. Ein Liter pro Minute genügt aber sicher stets, und ist von mir weiterhin angewandt worden.

Endlich handelte es sich darum zu entscheiden, wie weit man ohne an den offensichtlichen Vorteilen meiner Fällungsweise einzubussen, in den übrigen Bedingungen abweichen dürfe.

Was die Arsenkonzentration anbetrifft, so ist die Methode in dieser Beziehung innerhalb normaler Grenzen offensichtlich nicht beschränkt, wenn man nur bei sehr kleinen Konzentrationen die bereits geschilderten Vorsichtsmassregeln einhält (s. S. 108).

Die Temperatur von 70 Grad wesentlich zu ändern, empfiehlt sich nach allem früher Gesagten nicht. Diese Bedingung ist auch so leicht einzuhalten, dass die

Anforderung wohl nicht als rigoros empfunden werden kann.

Am beengendsten erscheint vielleicht die Einhaltung der Salzsäurekonzentration. Wenn hier kein grösserer Spielraum gelassen werden kann, so ist das nur ein neuer Beweis dafür, dass meine Arbeitsweise tatsächlich den einen, den weitaus günstigsten Fall herausgreift.

Schon beim Heruntergehen auf 5 fach normale Salzsäure war die Fällung bei gleicher Einleitungszeit nicht mehr vollständig. Sofort stiegen auch wieder die Induktionszeiten an.

Vers.-No.	Einwage	Arsenpentasulfid berechnet	Arsenpentasulfid gefunden	Diff. in mg	Ind. Zt. in Sek.
232.	0,2970	0,4654	0,4647	— 0,7	35
233.	0,2970	0,4654	0,4633	— 2,1	33

Wenn auch durch Nachfällungen die Resultate wieder in die Nähe der Theorie gebracht werden konnten, so ändert dies nichts daran, dass diese Konzentration für Salzsäure bereits wieder wesentlich ungünstiger ist.

Aber auch nach oben hin konnte ich zeigen, darf die Salzsäurekonzentration nicht verschoben werden.

Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche boten mir zugleich willkommene Gelegenheit, eine nach den Erfahrungen beim Trisulfid nicht zu vernachlässigende Untersuchung durchzuführen:

Nämlich die auf den Chlorgehalt der Niederschläge. Die Bestimmung desselben habe ich ganz analog denen beim Trisulfid vorgenommen.

Ich fasse die Resultate in einer Tabelle zusammen:

Vers.-No.	Art der Fällung	Salzsäure-konzentration	Abweich. d. Result. v. d. Theorie	Ind. Zt. in Sek.	Chlorgehalt i. mg
—	Bunsen	4 n	—	—	0,4
—	Bunsen	4 n	—	—	0,5
—	Neher	9 n	+ 2,8 mg	—	0,6
—	Neher	9 n	+ 1,7 „	—	0,4
—	Meine	6 n	— 0,2 „	—	1,4
—	„	6 n	± 0,0 „	—	0,8
—	„	6 n	+ 0,4 „	—	0,7

Vers.-No.	Art der Fällung	Salzsäure-konzentration	Abweich. d. Result. v. d. Theorie	Ind. Zt. in Sek.	Chlorgehalt i. mg
—	Meine	6 n	+ 0,4 „	—	0,8
234)	—	7 n	+ 0,8 „	18	2,6
235)	—	8 n	+ 1,2 „	10	4,5
236)	—	9 n	+ 6,8 „	9	5,7
237)[76])	—	10 n	+ 4,9 „	10	5,4

(Es sind nur die Zahlen eingesetzt, die Vergleichswert haben!)

4fach normale Salzsäure und 70 Grad (Bunsen) entspricht also im Chlorgehalt etwa 9fach normaler Salzsäure und 20 Grad (Neher).

Bei meinen Niederschlägen ist der Chlorgehalt bereits ein wenig höher, im Mittel (wenn man den ersichtlich ungünstig herausfallenden Wert 1,4 auch mitrechnet) 0,9 mg.

Es frägt sich nun, welche Rolle dieser Chlorgehalt bei den Resultaten spielt.

Wenn wir — wie es die weiter unten folgende Tabelle mit der Gegenüberstellung des Chlorgehalts in Tri- und Pentasulfid ermöglicht — das Verhältnis des Chlorgehalts zum Gewichtsüberschuss des Sulfidniederschlags betrachten, so ist daraus zwar, wie schon früher bemerkt, nicht zu entnehmen, dass diese Plussdifferenz wie die Ueberlegung ergäbe, etwa die Hälfte des Chlorgehalts ausmacht; man wird aber zu mindest in dem Eindruck bestärkt, dass der Chlorgehalt besonders bei kleinen Gewichtsüberschüssen des Sulfidniederschlags bedeutend höher ist als diese selbst. Wir sind also wohl berechtigt anzunehmen, dass obige 0,9 mg Chlor im Resultat mit einer kleineren Zahl erscheinen werden als sie selbst ausmachen, dass wir aber normalerweise mit einem ständigen Plus der Methode von vielleicht einem halben Milligramm oder sehr wenig darüber zu rechnen haben.

Erinnere ich im Gegensatz hierzu an das beim Waschwasser Gesagte, wo der durch dieses verursachte Verlust bei einer Verwendung von ca. 300 ccm (wie es

[76]) Die Versuche No. 238 bis 245 s. beim Trisulfid.

bei meinen Versuchen der Fall ist) ein konstantes Minus von ca. 0,6 mg bedingt, so bekommen wir auch hier wieder zum Schlusse das Bild einer in engen Grenzen sich bewegenden Kompensation.

Dass dieselbe — deren gegeneinanderstehende Werte übrigens in der Praxis, wo es sich gewöhnlich um wesentlich kleinere Niederschlagsmengen handeln wird, noch geringer sind — sich natürlich nicht zahlenmässig genau wie auf dem Papier in Wirklichkeit abspielt, ist selbstverständlich, und wird auch durch die kleinen Schwankungen meiner Resultate ausgedrückt. Andererseits aber beweisen eben diese Resultate in Uebereinstimmung mit den aufgeführten Untersuchungen, dass es sich dabei um Zahlenwerte handelt, die bei ihrer Geringfügigkeit wohl auch dem peinlichen Analytiker erlauben, mit Kompensationen zu rechnen, zumal dann, wenn eine Möglichkeit sie auszuschalten nicht gegeben ist.[77])

Und letzten Endes dürfte es auch unter den genauesten analytischen Methoden wenige geben, die bei sorgfältigster Nachprüfung sich als nicht auf kleinen Kompensationen basierend erwiesen.

Weiter zeigt die obige Tabelle noch, dass mit höherer Salzsäurekonzentration die Chlorgehalte und Plusdifferenzen rasch zunehmen, womit also die 6fach normale auch als obere Grenze erscheint. Bei 9fach normal und 70 Grad treten beim Einleiten bereits schwache, bei 10fach normaler Salzsäure so starke Verflüchtigungen auf,[78]) dass sie das Resultat schon wieder erniedrigen. Interessant ist schliesslich noch bei diesen hohen Konzentrationen die Kürze der Induktionszeiten.

Der Umstand, dass also von 6fach normal für Salzsäure in der Tat nicht wesentlich abgewichen werden darf, bedeutet übrigens noch keine besondere Erschwerung, wie man im ersten Augenblick meinen könnte, sobald man bedenkt dass dies diejenige Konzentration ist,

[77]) Und dies wäre auch bei keiner der sonstigen Methoden für diese der Fall.

[78]) Beschläge über dem Flüssigkeitsniveau!

die man während der Analyse am leichtesten herstellen kann, als die Salzsäure vom konstanten Siedepunkt 110 Grad = spezifisches Gewicht 1,1 = 20 % Chlorwasserstoff! Vielleicht ist darin auch ein Grund der besonderen Wirksamkeit dieser Konzentration zu suchen.

Ich lasse nun noch die bereits erwähnte Gegenüberstellung der Chlorgehalte in Tri- und Pentasulfid folgen, aus der sehr klar zu ersehen ist, dass die Tendenz in beiden Fällen die gleiche ist, dass sich aber die Mengen des zurückgehaltenen Chlors wesentlich unterscheiden.

Konzentr. d. Salzs.	Trisulfid (20 Grad) „Plus" d. Nd.	Chlorgehalt	Pentasulfid (70 Grad) „Plus" d. Nd.	Chlorgehalt
6 n	2,7 mg	7,5 mg	— 0,2 mg	1,4 mg
6 n	1,7 „	7,0 „	0,0 „	0,8 „
6 n	3,0 „	8,4 „	0,4 „	0,7 „
6 n	2,5 „	7,8 „	0,4 „	0,8 „
7 n	3,8 „	6,2 „	0,8 „	2,6 „
8 n	6,4 „	11,8 „	1,2 „	4,5 „
9 n	11,0 „	17,1 „	6,8 „	5,7 „
10 n	9,4 „	17,5 „	4,9 „	5,4 „

In beiden Fällen nimmt also das „Plus" des Niederschlags und der Chlorgehalt mit der Salzsäurekonzentration deutlich zu, doch geschieht dies beim Pentasulfid mit ungleich kleineren Zahlen als beim Trisulfid, und zwar sind die Unterschiede bei den niedrigeren Salzsäurekonzentrationen viel bedeutender als bei den höheren; denn ein aus 6fach normaler Salzsäure gefällter Trisulfidniederschlag enthält im Durchschnitt fast 10 mal soviel Chlor als der Pentasulfidniederschlag, während er bei 10fach normaler Salzsäure nur mehr ungefähr 3 mal soviel enthält.

Interessant ist weiter, dass hier wie dort bei 9fach normaler Salzsäure ein Maximum erreicht scheint, denn der Chlorgehalt bei 10fach normaler Salzsäure weicht nicht mehr wesentlich davon ab, und dass bei beiden Sulfiden mit 9fach normaler Salzsäure Verflüchtigung beginnt (und zwar beim Trisulfid bei gewöhnlicher Temperatur, beim Pentasulfid bei 70 Grad!), die bei 10fach

normal bereits so stark ist, dass das Resultat wieder heruntergedrückt wird.

Weiter sieht man, worauf oben Bezug genommen wurde, dass (mit Ausnahme eines einzigen Falles) der Chlorgehalt und zwar besonders bei den in Betracht kommenden niedrigeren Salzsäurekonzentrationen (6- bis 8 fach normal) entschieden viel grösser ist als das Plus des Niederschlags, dass aber das der Ueberlegung entsprechende Verhältnis eins zu zwei nicht entnommen werden kann.

Schliesslich wird durch diese Parallele noch der Gedanke nahe gebracht, man könne auch bei der Pentasulfidbestimmung versuchen, aus schwefsaurer Lösung zu fällen, und analog den Erfahrungen beim Trisulfid damit noch konstantere Werte erhalten. Dies ist auch nicht von der Hand zu weisen. Wohl ist die Frage hier nicht so dringend, da ja die Chlorgehalte sich beim Pentasulfid bedeutend niedriger stellen. Wo man aber, wie in vielen Fällen, zu einer der Trennung — die ja gewöhnlich aus salzsaurer Lösung geschehen wird — folgenden wiederholten Fällung greift, kann es sehr gut sein, dass sich die schwefelsaure Lösung noch besser bewährt.

Ich möchte mir deshalb, da ich im Laufe dieser Arbeit aus naheliegenden Gründen nicht mehr hierauf eingehen konnte, diese Anwendung vorbehalten. —

Hier sei mir ferner noch erlaubt, einiges zu einem Vergleiche meiner Arbeitsweise mit den bisher eingehaltenen auszuführen.

Wie erwähnt, hat man bei der quantitativen Bestimmung des Arsens als Pentasulfid wesentlich zwei Fälle zu unterscheiden: die Fällung aus heisser Lösung, das Bunsensche Verfahren, die Fällung aus kalter Lösung, das Nehersche Verfahren. Dass im zweiten Fall die Salzsäurekonzentration höher sein muss, ergibt sich von selbst.

Vom Bunsenschen Verfahren hat das von mir ausgearbeitete das Grundlegende beibehalten, die Fällung aus heisser Lösung. Es weicht aber davon insoferne in gleicher Weise wie von allen anderen ab,

als es die Beseitigung des durch etwaige Reduktion entstandenen Schwefels unterlässt. Welche ausschlaggebende Vorteile damit verknüpft sind, das habe ich bereits ausgeführt: der Analytiker wird unabhängig von der viel umstrittenen Frage, ob der beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in salzsaure Arsensäurelösung entstehende Niederschlag reines Arsenpentasulfid ist oder nicht.

Ein Beweis dazu sind meine nahe bei der Theorie liegenden Resultate, gegenüber denen Matzaks, der mit der genau eingehaltenen Bunsenschen Methode bei sehr zahlreichen Versuchen stets Werte bekam, die um mehr als ein halbes Prozent zu tief lagen.

Bei gleichbleibender Temperatur bin ich aber noch in der Salzsäurekonzentration abgewichen. (Denn 6fach normal ist sicher höher als sie Bunsen verwendete!) Die Fällung ist dadurch ausserordentlich beschleunigt worden, denn die Einleitungsdauer konnte von einer Stunde auf 15 Minuten herabgesetzt werden.

Schliesslich wurden offensichtliche Fehler der Bunsenschen Arbeitsweise ausgeschaltet: die Verwendung von Alkohol, die zu hohe Trockentemperatur, das Trocknen im Luftbad, während anderseits eine viel höhere Sicherheit durch die Einführung der Messung der Stromstärke des Schwefelwasserstoffs gewährleistet wurde, und eine Vereinfachung durch das gänzliche Wegfallen der Verwendung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff eintrat.

Gegenüber der Neherschen Methode ist also die Salzsäurekonzentration um 2 bis 3 Normalgewichte pro Liter herunter-, die Temperatur um 50 Grad hinaufgesetzt worden. Die dadurch erzielte Beschleunigung der Fällung ist hier noch mehr in die Augen springend; Neher braucht zu seiner Fällung $3^1/_2$ Stunden ($1^1/_2$ Stunden Einleiten, 2 Stunden Stehenlassen!), ich 15 Minuten.

(Dazu bemerke ich noch: bei sehr geringen Arsenkonzentrationen, wo auch ich einstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff empfohlen habe, versagt die Nehersche Methode überhaupt. Denn als ich einmal nach Neher ein trübes Filtrat — das übrigens noch beträchtliche

Mengen Arsen enthielt — bekam, konnte ich es mit seinem Fällungsverfahren überhaupt nicht mehr rein erhalten, auch nicht durch sehr stürmisches Schwefelwasserstoffeinleiten, und stundenlanges Stehenlassen, und mehrmalige Wiederholung dieser Operation. Als ich aber etwas verdünnte und bei 70 Grad einleitete, bekam ich nach 20 Minuten ein arsenfreies, klares Filtrat.)

Dabei sind die Niederschläge in bezug auf ihre Eigenschaften ausserordentlich verschieden. Man kann sich nur durch eigene Erfahrung davon überzeugen, wie ungleich angenehmer der aus 6fach normaler Salzsäure und bei 70 Grad gefällte Niederschlag zur Bestimmung zu bringen ist, als der in der Kälte erhaltene.

Die einzige Ueberlegenheit der Neherschen gegenüber meinen Niederschlägen dürfte in der kürzeren Trockendauer liegen. Es macht dies bei gleichen Niederschlagsmengen und gleicher (d. h. richtiger!) Art zu trocknen $1^1/_2$ bis 2 Stunden aus. Diese Zeit wird aber anderseits etwa doppelt eingespart, da meine Operationen, bis zum Beginn des Trocknens etwa 40 bis 45 Minuten beanspruchen, die Neherschen aber ca. $4^1/_2$ bis 5 Stunden.

Was nun die Resultate anbetrifft, so ist nicht zu leugnen, dass die von Neher aufgeführten Beleganalysen die meinigen an Genauigkeit entschieden übertreffen, und selbst nicht mehr zu überbieten sind, weil sie mit der Theorie zusammenfallen.[79]) Daran liegt es wohl auch, dass diese Methode in den neueren Lehrbüchern (Treadwell 1907, Miller und Kiliani 1909) alle anderen verdrängt hat.

Gerade deswegen muss ich aber darauf hinweisen, dass zwischen diesen Resultaten und der in einigem fehlerhaften Arbeitsweise ein Widerspruch besteht.

Der von Neher verwendete heisse Alkohol löst, wie ich nachgewiesen habe, Arsenpentasulfid; auch Schwefel wird dadurch dem Niederschlag entzogen, denn es ist nach

[79]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich aber auch noch darauf hinweisen, dass die verwendeten Substanzmengen bei Neher weniger als die Hälfte der von mir angewandten betrug.

der ganzen Entstehungsweise des Neherschen Niederschlags (Reduktionserscheinung am Anfang, 30 bis 35 Sekunden Induktion!) anzunehmen, dass derselbe nicht aus reinem Pentasulfid besteht.[80]) Das hierdurch bedingte Minus muss aber noch vermehrt werden durch das Trocknen bei 100 Grad (Treadwell und Kiliani schreiben 105 Grad!) im Luftbad, da hierbei aus den früher angegebenen Gründen Verluste eintreten. Anderseits habe ich nun bei Hinweglassung dieser Fehlerquellen mit der Neherschen Methode stets zu hohe Werte erhalten; ich bin daher gezwungen anzunehmen, dass die gerade stimmenden Werte Nehers einer sehr glücklichen Kompensation zugeschrieben werden müssen.

Diese Kompensation unterscheidet sich aber von der von mir benützten dadurch, dass sie unbewusst und nicht kontrolliert ist, und dass sie sich vor allem in ungleich weiteren Grenzen bewegt.[81])

Dass ich mit dieser Annahme im Recht bin, und dass überdies diese „Kompensation" bei Neher manchmal gründlich versagt, beweist er indirekt mit eigenen Angaben. Er erwähnt ja, dass er „mehrmals" Resultate bekam, die „um einige Milligramme" zu niedrig gewesen seien, ohne dass er in seinen Filtraten Arsen finden konnte. Dies erklärt er durch die Verluste an Arsentrichlorid, die aufgetreten seien, als er ohne genügend zu kühlen, die Arsensäure mit der konzentrierten Salzsäure versetzte. Nachdem ich nun aber bewiesen habe, dass hierbei Verluste unmöglich auftreten können, muss eine andere Erklärung für seine zu niedrigen Resultate gesucht werden. Sie dürfte in dem Ausbleiben der nötigen Kompensation gefunden sein. —

Auf Grund der in vorliegender Arbeit gewonnenen Erfahrungen empfehle ich nun folgende

[80]) Diese Annahme wird bestätigt durch eine Beobachtung, die ich bei den Chlorbestimmungen machte. Bei den Neher'schen wie bei meinen Niederschlägen blieb nach dem Auflösen in kalter Kalilauge ein Rückstand, der leicht als Schwefel zu identifizieren war.

[81]) Uebrigens treten natürlich die kleinen Fehler, die ich für meine Arbeitsweise nachgewiesen habe, bei Neher ausserdem noch auf.

Arbeitsweise bei der quantitativen Bestimmung des Arsens als Pentasulfid.

Die Lösung muss alles Arsen in der 5 wertigen Form, darf aber keine andere oxydierende Substanz enthalten. Sie wird für Salzsäure 6fach normal gemacht und auf 70 Grad erhitzt. Nun leitet man bei gleichbleibender Temperatur Schwefelwasserstoff (der nicht mehr als 5% Verunreinigungen enthält) in einer Stromstärke von mindestens $^3/_4$ Liter pro Minute ein.[82]) Ist die Arsenkonzentration nicht sehr gering, so genügt es stets 20 Minuten einzuleiten.[83]) Der Niederschlag wird noch heiss in einen gewogenen Goochtiegel filtriert, und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit kaltem Wasser ausgewaschen; man saugt hierauf noch einige Minuten Luft hindurch und trocknet dann bei einer Temperatur unter 90 Grad im mit Wasser gewaschenen und in Schwefelsäure getrockneten langsamen Kohlensäurestrom, je nach der Menge des Niederschlags 2—4 Stunden, jedenfalls bis zur völligen Gewichtskonstanz. Vor dem Wägen werden die letzten Reste der Kohlensäure durch wiederholtes Evakuieren im Vakuumesikator entfernt. Der Niederschlag wird als Arsenpentasulfid in Rechnung gebracht.

---

[82]) Die Stromstärke wird mit dem Edelmann'schen Differentialmanometer gemessen, und schon unter Berücksichtigung des Gegendruckes der Lösung eingestellt. Vor man das Einleitungsrohr eintaucht, wird die Luft daraus verdrängt.

Die Messung des Schwefelwasserstoffstromes darf übrigens nicht als eine Komplikation meiner Arbeitsweise empfunden werden, denn sie müsste, wie sich ergeben hat, noch mehr in jede andere aufgenommen werden, die auf gleichmässige Werte hoffen will.

[83]) Wenn die Arsensäurekonzentration unter n/1000 heruntergeht, muss man entsprechend länger einleiten (s. S. 108).

Zusammenfassung der wesentlichsten Ergebnisse.

Die Bestimmung des Arsens als Trisulfid ist bereits mehrfach von früheren Autoren, soweit sie sich eingehend mit der Sache befassten, als mit einem wesentlichen Fehler behaftet erkannt worden. (Friedheim und Michaelis, Leher, Baumann.) Er wurde übereinstimmend in einer Neigung der Methode gefunden, zu hohe Werte zu liefern. Man schrieb dies bisher allgemein einem vornehmlich bei höheren Säurekonzentrationen auftretenden Sulfhydratgehalt zu, dem man auf verschiedene Weise vorzubeugen oder ihn zu beseitigen gesucht hat.

Im Verlaufe dieser Arbeit konnte nun erwiesen werden, dass die Annahme eines Sulfhydrats und die daran geknüpften Schlüsse auf einem Irrtum beruhten.

Vielmehr habe ich in Verfolgung der in einer Nachschrift zu Baumanns Dissertation angeschnittenen Frage des Chlorgehaltes der Arsentrisulfidniederschläge tatsächlich zeigen können, dass die zu hohen Werte lediglich auf die mit der Salzsäurekonzentration steigenden, im Niederschlag gebundenen Chlormengen zurückzuführen seien.

Anschliessend daran wurde bewiesen, dass das von Baumann vorgeschlagene Verfahren der Beseitigung des „Sulfhydrats" mit heissem Alkohol nicht anwendbar ist (s. unten!), und dass derart eine Rektifikation der aus höheren Salzsäurekonzentrationen gefällten und damit zu hohe Werte liefernden Niederschläge nicht möglich ist, sondern dass man zur Vermeidung dieser Plusdifferenzen bei niedriger Salzsäurekonzentration bleiben muss.

Dabei habe ich die besten Erfahrungen mit der (bereits von Leher als günstig erkannten) einfach normalen Konzentration für Salzsäure gemacht.

Ich konnte aber anderseits ein Verfahren in Vorschlag bringen, das von den mit der Fällung aus salzsaurer Lösung verbundenen Komplikationen völlig frei ist, und — nach Ausschaltung noch einiger bisher allgemein übersehener Fehlerquellen — bei einfacher Handhabung sehr gute Resultate liefert: die Fällung des Arsentrisulfids aus schwefelsaurer Lösung.

Zur Bestimmung des Arsens als Pentasulfid war ich von Anfang an bestrebt, ein von dem bisherigen Verfahren abweichendes zu begründen, da ich den Analytiker von der — wie aus der Literaturzusammenstellung wohl zur Genüge ersichtlich — viel umstrittenen und noch nicht endgültig entschiedene Frage, ob überhaupt, und unter welchen präzisen Bedingungen man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in salzsaure Lösungen des fünfwertigen Arsens reines Pentasulfid erhalte, unabhängig machen wollte.

In der Tat ist dies, wenn auch erst nach Ueberwindung verschiedenster Schwierigkeiten, gelungen. Und weiter war es möglich durch Ausschaltung mehrfacher bisher bestehender Fehlerquellen und nach zahlreichen Variationen eine genaue Angabe für eine Arbeitsweise zu liefern, die wirklich gute Resultate verbürgt und zugleich eine ausserordentliche Beschleunigung der Fällung und eine entschiedene Vereinfachung bedeutet.

Hand in Hand damit konnte eine Kritik der bisher gebräuchlichsten Methoden gegeben, und speziell an der neuerdings besteingeführten Neherschen offensichtliche Mängel gezeigt werden. —

Diese allgemeine Uebersicht sei noch durch einen Hinweis auf die wichtigsten Einzelergebnisse ergänzt:

1. Sowohl Arsentri- wie auch Pentasulfid enthalten, wenn aus salzsaurer Lösung gefällt, Chlor; die Menge desselben nimmt mit der Säurekonzentration ebenso wie die Gewichtsüberschüsse der Niederschläge zu. Die ent-

sprechenden Zahlen sind aber beim Trisulfid ungleich höher, als beim Pentasulfid.

Für die Bestimmung dieses Chlorgehaltes konnte ein bewährter Weg angegeben werden.

2. Während das Trisulfid in kaltem Wasser praktisch völlig unlöslich ist, zeigt das Pentasulfid eine, wenn auch sehr geringe, Löslichkeit darin.

Heisses Wasser hydrolisiert nicht nur (worauf bereits von Leher und Baumann hingewiesen) das Trisulfid, sondern auch das Pentasulfid, und kann zum Auswaschen nicht in Betracht kommen.

Beide Sulfide sind in kaltem, vor allem aber in beträchtlichen Mengen in heissem Alkohol löslich. Es darf deshalb nicht damit ausgewaschen werden; auch die Verwendung des heissen Alkohols zur Beseitigung des „Sulfhydrats" ist somit ausgeschlossen, umso mehr als die auf dieses zurückgeführten Gewichtsüberschüsse vom Chlorgehalt herrühren, der nicht durch den Alkohol entfernt werden kann. Dasselbe gilt für ähnliche Waschflüssigkeiten wie Methylalkohol oder Aceton.

3. Das Trocknen der Sulfide darf nicht wie bisher im Luftbad geschehen, da sonst bei den üblichen Temperaturen Oxydation eintritt. Man muss eine indifferente Atmosphäre verwenden. Beim Pentasulfid darf auch im Kohlensäurestrom (gleichgültig, ob es rein ist oder zum Teil ein Gemisch von Trisulfid und Schwefel darstellt) die Temperatur von 90 Grad nicht überschritten werden, da es (wie bereits von Nilson und von Leher gefunden, und wie ich bestätigen konnte) beim Trocknen in Trisulfid und Schwefel zerfällt; Schwefel aber verdampft über 90 Grad bereits merklich, und bedingt so stete Gewichtsabnahme (die im Luftbad noch bedeutend stärker ist!).

Salzsäurefeuchte Sulfidniederschläge dürfen nicht getrocknet werden, weil sonst eine Rückwirkung der Salzsäure und damit Verflüchtigung eintritt.

4. Arsenige Säure wird von Salpetersäure mit einem spezifischen Gewicht über 1,41 unter Umständen nicht völlig oxydiert, oder auch gar nicht angegriffen.

Eine Einwirkung von Salzsäure auf Arsensäure (Bildung von Arsenpentachlorid und Zerfall desselben, wie Neher angibt, oder Reduktionswirkung!) findet bei Temperaturen bis 70 Grad nicht statt. Selbst im Schwefelwasserstoffstrom beginnen Verflüchtigungen bei 70 Grad erst in 9fach normaler Salzsäure.

5. Die Fällung des Arsenpentasulfids wird befördert, und ihre Empfindlichkeit und Sicherheit vermehrt, mit steigender Salzsäurekonzentration, Erhöhung der Temperatur und der Schwefelwasserstoffstromgeschwindigkeit. Dasselbe gilt von der Herabminderung der anfänglich eintretenden Reduktion.

(Konzentration der Säure und Temperatur haben nach oben hin eine Grenze im auftretenden Chlorgehalt der Niederschläge und in beginnender Verflüchtigung.)

Der strengumgrenzte günstigste Fall, liegt für die Salzsäurekonzentration und die Temperatur bei sechsfach normal und 70 Grad; dabei resultiert ein Niederschlag von sehr vorteilhaften Eigenschaften, und die Fällung ist in ausserordentlich kurzer Zeit vollständig.

6. Da die Schwefelwasserstoffstromgeschwindigkeit ein wesentlicher Faktor ist, und die Schätzung sehr leicht versagt, muss eine Messung derselben vorgenommen werden; sie kann sehr einfach mit dem zu solchem Zwecke bereits eingeführten Edelmannschen Differentialmanometer geschehen.

Verunreinigung bzw. Verdünnung des Schwefelwasserstoffs wirken ungünstig. Es ist deshalb auf die Qualität des verwendeten Schwefeleisens zu achten, zumal das im Handel erhältliche gewöhnlich stark verunreinigten Schwefelwasserstoff entwickelt. Im Notfalle können Schwefelcalciumwürfel nach Otto verwendet werden, die sehr reinen Schwefelwasserstoff liefern.